MANUAL DE PROCESOS QUÍMICOS EN LA INDUSTRIA

George T. Austin

QUINTA EDICIÓN EN INGLÉS
(Primera edición en español)

BIBLIOTECA
UNIVERSITARIA

Manual de Procesos Químicos en la Industria

GEORGE T. AUSTIN

Professor Emeritus of Chemical Engineering
Washington State University

5a. Edición
Primera edición en español

Traducción:

Matilde Eva Espinoza Rubio
Doctora en Química, Universidad de París

Juan Sánchez Herzberger
Ingeniero Químico, UNAM

Ricardo Viesca Muriel
Químico Farmacéutico Biólogo, UNAM

Revisión técnica:

Celia Guerra de Monjarás
Ing. Química, Universidad La Salle

PROPIEDAD DEL ESTADO

[illegible]	Rep. [illegible]	[illegible]	Nº de Orden
22	16	01	5.600

McGRAW-HILL

MÉXICO • BUENOS AIRES • CARACAS • GUATEMALA • LISBOA • MADRID • NUEVA YORK
PANAMÁ • SAN JUAN • SANTAFÉ DE BOGOTÁ • SANTIAGO • SÃO PAULO
AUCKLAN • HAMBURGO • LONDRES • MILÁN • MONTREAL • NUEVA DELHI • PARÍS
SAN FRANCISCO • SINGAPUR • ST. LOUIS • SIDNEY • TOKIO • TORONTO

CONTENIDO

PREFACIO *IX*

AGRADECIMIENTOS *XI*

1. *PROCESOS QUÍMICOS* *1*

Fuentes de información

2. *LOS PROCESOS QUÍMICOS Y EL TRABAJO DEL INGENIERO QUÍMICO* 7

Datos químicos básicos. Procesos intermitentes contra procesos continuos. Diagramas de flujo. Selección de procesos químicos, diseño y operación. Control de procesos químicos e instrumentación. Economía de los procesos químicos. Evaluación del mercado. Localización para la planta. Seguridad: peligros como incendios o materiales tóxicos. Construcción de la planta. Administración para la productividad y la creatividad. Investigación y desarrollo. Patentes. Ingeniería de sistemas de procesos.

3. *ACONDICIONAMIENTO DE AGUA Y PROTECCIÓN AMBIENTAL* 23

Acondicionamiento de agua. Protección ambiental.

4. *ENERGÍA, COMBUSTIBLES, ACONDICIONAMIENTO DE AIRE Y REFRIGERACIÓN* 35

Energía. Demandas proyectadas de energía. Combustibles fósiles. Generación de energía. Otras posibles fuentes de energía. Acondicionamiento de aire. Refrigeración.

5. *PRODUCTOS QUÍMICOS DEL CARBÓN* 83

Destilación destructiva del carbón. Coquizado del carbón. Destilación del alquitrán de carbón. Carbón para productos químicos.

6. *GASES COMBUSTIBLES* 105

Gas natural. Gas de horno de coque. Gas de productor. Gas de agua. Gas de síntesis. Gas natural sustituto. Gases licuados del petróleo.

7. *GASES INDUSTRIALES* 119

Dióxido de carbono. Hidrógeno. Oxígeno y nitrógeno. Gases raros de la atmósfera. Helio. Acetileno. Dióxido de azufre. Monóxido de carbono. Óxido nitroso.

8. *CARBÓN INDUSTRIAL* 153

Negro de humo. Negro de carbón. Carbón activado. Grafito natural. Grafito manufacturado y carbón. Diamantes industriales.

9. *INDUSTRIA DE LA CERÁMICA* 175

Materias primas basícas. La química básica de la cerámica. Productos cerámicos. Productos de arcilla estructural. Refractarios. Productos cerámicos especializados. Esmalte vitréo. Hornos.

10. *CEMENTOS PORTLAND. COMPUESTOS DE CALCIO Y DE MAGNESIO* 20.

Cementos portland. Otros cementos. Cal. Yeso. Compuestos diversos de calcio. Compuestos de magnesio.

11. *INDUSTRIA DEL VIDRIO* 229

Métodos de producción. Producción de vidrios especiales.

12. *SAL Y OTROS COMPUESTOS DE SODIO* 253

Cloruro de sodio o sal común. Sulfato de sodio. Bisulfato de sodio o torta de nitro. Bisulfito de sodio. Sulfito de sodio. Hidrosulfito de sodio. Sulfuro de sodio. Hidrosulfuro de sodio. Tiosulfato de sodio. Nitrito de sodio. Silicatos de sodio. Peróxido de sodio. Perborato de sodio. Amida de sodio. Cianuro y ferrocianuro de sodio.

13. *INDUSTRIA DEL CLOR-ÁLCALI: CARBONATO DE SODIO, SOSA CÁUSTICA, CLORO* 267

Producción del carbonato de sodio. Producción del dicarbonato de sodio: Álcalis diversos; producción del cloro y la sosa cáustica; Operaciones unitarias

y conversiones químicas. Polvos blanqueadores. Hipoclorito de calcio. Hipoclorito de sodio. Clorito de sodio.

14. *INDUSTRIA ELECTROLÍTICA* 287

Aluminio. Magnesio. Sodio. Cloratos y percloratos. Otros productos. Compuestos orgánicos. Celdas primarias y celdas secundarias.

15. *INDUSTRIA ELECTROTÉRMICA* 307

Abrasivos artificiales. Carburo de calcio. Otros productos electrotérmicos.

ÍNDICE 3[illegible]

CONTENIDO

16. *INDUSTRIA DEL FÓSFORO* [illegible]

Roca fosfórica. Superfosfatos. Ácido fosfórico por proceso húmedo. Fósforo y ácido fosfórico de horno eléctrico. Fosfatos. Polvos de hornear. Productos químicos retardadores del fuego.

17. *INDUSTRIA DEL POTASIO* [illegible]

Potasio. Cloruro de potasio. Sulfato de potasio. Bisulfato de potasio. Hidróxido de potasio. Carbonato de potasio. Bromuro de potasio. Yoduro de potasio. Nitrato de potasio. Tartrato ácido de potasio. Permanganato de potasio. Dicromato de potasio.

18. *INDUSTRIA DEL NITRÓGENO* 744

Amoniaco sintético. Nitrato de amonio. Sulfato de amonio. Fosfatos de amonio. Urea. Ácido nítrico. Nitrato de sodio. Nitrato de potasio. Cianamida.

19. *AZUFRE Y ÁCIDO SULFÚRICO* [illegible]

Extracción y producción de azufre. Ácido sulfúrico. Trióxido de azufre. Recuperación del ácido sulfúrico usado. Contaminación por azufre. Concentración.

20. *ÁCIDO CLORHÍDRICO Y PRODUCTOS QUÍMICOS INORGÁNICOS DIVERSOS* [illegible]

Ácido clorhídrico o muriático. Bromo. Yodo. Flúor y productos químicos del flúor. Alúmina. Sulfato de aluminio y alumbres. Cloruro de aluminio. Sales de cobre. Compuestos de molibdeno. Sales de bario. Sales de estroncio. Sales de litio. Compuestos de boro. Compuestos de tierras raras. Dicromato de sodio. Peróxido de hidrógeno.

21. *INDUSTRIA NUCLEAR* [illegible]

Reacciones nucleares. Fisión del uranio y del torio. El uranio como fuente de energía. Combustibles nucleares. Reactores nucleares. Reacciones de fusión.

Fusión. Procesamiento de los materiales nucleares. Isótopos y separación de los isótopos. Protección contra la radiactividad. Disposición de desechos. 393

22. *EXPLOSIVOS, PROPULSORES Y AGENTES QUÍMICOS TÓXICOS* 457

Tipos de explosivos. Características de los explosivos. Explosivos industriales. Propulsores, cohetes y proyectiles. Propulsores para cohetes. Usos industriales diversos de los explosivos. Pirotecnia. Fósforos. Explosivos militares. Productos incendiarios. Armas químicas tóxicas. Pantallas de humo.

23. *INDUSTRIA DE PRODUCTOS FOTOGRÁFICOS* 481

Proceso fotográfico. Fotografía en color, teorías, materiales y procesos. Fabricación de películas, placas y papeles. Aplicaciones especiales de la fotografía.

24. *INDUSTRIA DE LOS RECUBRIMIENTOS DE SUPERFICIES* 499

Pinturas. Pigmentos. Barnices. Lacas. Recubrimientos industriales. Recubrimientos marinos contra el ensuciamiento. Tintas de impresión y pulimentos industriales.

25. *INDUSTRIA ALIMENTARIA Y DE SUBPRODUCTOS DE LOS ALIMENTOS* 523

Tipos de procesamiento de los alimentos. Subproductos de los alimentos. Equipo de procesamiento de alimentos.

26. *INDUSTRIA AGROQUÍMICA* 547

Pesticidas. Herbicidas. Nutrientes de plantas y reguladores.

27. *FRAGANCIAS, SABORES Y ADITIVOS DE ALIMENTOS* 569

La industria de los perfumes. La industria de los sabores. Aditivos de alimentos.

28. *ACEITES, GRASAS Y CERAS* 597

Aceites vegetales. Grasas y aceites animales. Ceras.

29. *JABONES Y DETERGENTES* 621

Detergentes. Jabón. Glicerina.

ÍNDICE I-1

CONTENIDO

30. *INDUSTRIA DEL AZÚCAR Y DEL ALMIDÓN* 649

Azúcar. Almidones y productos relacionados.

31. *FERMENTACIÓN INDUSTRIAL* 677

Alcohol industrial. Alcohol absoluto. Cervezas, vinos y licores. Alcohol butílico y acetona. Vinagre y ácido acético. Ácido cítrico. Ácido láctico. Compuestos diversos. Enzimas.

32. *PRODUCTOS QUÍMICOS DERIVADOS DE LA MADERA* 703

Destilación de la madera dura. Suministros navales. Hidrólisis de la madera. Productos extractivos y de conversión de la madera. Derivados de la celulosa.

33. *INDUSTRIA DE LA PULPA Y EL PAPEL* 719

Fabricación de pulpa. Fabricación del papel. Maderas estructurales.

34. *INDUSTRIA DEL PLÁSTICO* 741

Materias primas. Procesos de fabricación.

35. *INDUSTRIA DE FIBRAS Y PELÍCULAS SINTÉTICAS* 777

Fibras sintéticas. Fibras celulósicas. Fibras de carbón. Acabado y teñido de textiles. Películas.

36. *INDUSTRIA DEL HULE* 803

Hule natural. Hule sintético. Compuestos del hule. Fabricación del hule. Compuestos de látex. Hule recuperado. Derivados del hule.

37. *REFINACIÓN DEL PETRÓLEO* 831

Composición del petróleo. Productos de refinería. Procesamiento o refinación.

38. *PRODUCTOS PETROQUÍMICOS* 871

Operaciones unitarias. Conversiones químicas. Manufactura de productos petroquímicos. Reacciones para hacer productos petroquímicos.

39. *PRODUCTOS INTERMEDIOS CÍCLICOS Y COLORANTES* 899

Intermedios. Colorantes.

40. *INDUSTRIA FARMACÉUTICA* 925

Clasificación. Alquilación. Carboxilación y acetilación. Condensación y ciclización. Deshidratación. Halogenación. Oxidación. Sulfonación. Aminación. Conversiones químicas complejas. Radioisótopos en medicina. Fermentación y procesos vitales para antibióticos, biológicos, hormonas y vitaminas. Productos biológicos. Hormonas esteroides. Vitaminas. Productos aislados de plantas o animales.

ÍNDICE I-1

Capítulo 1

Procesos químicos

n este libro se consideran los procesos químicos de las materias primas para dar pro- uctos útiles y benéficos. Estos productos se emplean como bienes de consumo y como roductos intermedios para modificaciones químicas y físicas en la elaboración de pro- uctos de consumo. Aproximadamente una cuarta parte de la producción total de sus- ancias químicas se utiliza en la manufactura de otras, de modo que la industria uímica es única por ser la mejor cliente de sí misma.

Los ingenieros químicos, químicos, empresarios, administradores y los hombres e negocios relacionados con la elaboración de productos químicos encontrarán que sta visión global de las industrias procesadoras es útil para entender su situación ac- ual. La ingeniería química y la química industrial deben ocuparse, con sentido rítico, de las utilidades, ya que sin éstas un negocio no puede operar. La industria uímica se caracteriza por cambios rápidos en los métodos, que responden en la ac- ualidad a grandes alteraciones en los costos de energía; sin embargo, siempre que e' osto de una sustancia química aumenta, aunque sólo sea 10%, en muchos casos di ha sustancia se expone a ser reemplazada, tanto como si se tratara de una nueva sus ancia.

La ingeniería química emergió como una disciplina separada alrededor de 1910, uando los profesores del Massachusetts Institute of Technology observaron que ni la ngeniería mecánica ni la química ofrecían enfoques adecuados para el diseño de lantas químicas. Las operaciones físicas necesarias para la manufactura de productos uímicos se caracterizaban como "operaciones unitarias" (transferencia de calor, flujo e fluidos, destilación, filtración, etc.). Aunque originalmente fueron muy descripti- as, estas operaciones unitarias fueron objeto de un intenso estudio y ahora pueden tilizarse con procedimientos matemáticos adecuados para emitir predicciones sobre l diseño de las plantas. Alrededor de 1930, P.H. Groggins sugirió un enfoque seme- inte para clasificar las operaciones químicas como "procesos unitarios". Tales proce- os incluyen la nitración, sulfonación, oxidación, cloración, etc. Este concepto no ha esultado tan provechoso como la idea de operaciones unitarias, ni sus conceptos han do reducidos a procedimientos matemáticos, pero se emplean con frecuencia.

Recientemente, el campo de las operaciones unitarias se ha expandido para incluir arios tipos nuevos de operaciones. Es probable que la mejor recopilación del estado ac- ual de estos conocimientos se encuentre en el *Manual del Ingeniero Químico de Perry* hora en su sexta edición).

En este libro se hace incapié sobre las *conversiones químicas*, las cuales pueden de- rse como reacciones químicas aplicadas a los procesos industriales (Tabla 1.1). La nica básica se expl [illegible]

a cabo las reacciones. Se considera el costo de los materiales de reacción, de la energía aplicada en el proceso y el efecto de la eficiencia, esto es, los problemas relacionados con alcanzar una operación eficiente y redituable. Esto, desde luego, no tan científica ni tan cuantitativamente formulada como las operaciones unitarias, las cuales no se analizan aquí. Hay un número considerable de opiniones en el sentido de que los estudios de este tipo tienen poco valor debido a que la naturaleza del enfoque aplicado a las soluciones de los procesos químicos varía constantemente, pero precisamente por esta razón, los procesos químicos deben ser estudiados en un sentido amplio, puesto que las alteraciones en un sector de la industria química afectan con rapidez a todos los sectores. El desarrollo actual en la fabricación del jabón puede variar considerablemente la formulación de una pintura el día de mañana. Debido a la diversidad y complejidad del procesamiento químico, un estudio extenso proporciona un enfoque poderoso de amplia utilidad para el diseño de nuevos procesos de manufactura.

Las características de las conversiones químicas aplicadas a la fabricación de productos químicos puede resumirse como sigue.

1. Cada conversión química pertenece a una familia de numerosas reacciones individuales que son similares en variaciones de energía, presión y temperatura de reacción, tiempo de reacción, equilibrio o materias primas.

2. Con frecuencia existe una separación en la planta cuando un edificio o una sección se dedica a la preparación de muchos productos diferentes, por medio de un solo tipo de conversión química, como hidrogenación, nitración o diazotación. El dar protección contra peligros semejantes para la seguridad o la toxicidad puede simplificarse con frecuencia por medio de la aplicación de dichos procedimientos.

3. Es frecuente que exista una relación cercana entre los tipos de equipo usados para hacer muchos productos diferentes por medio de un solo tipo de conversión química. Por ejemplo, un reactor bien agitado con buenos serpentines de enfriamiento se usa, en general, para nitraciones con mezclas de ácidos sulfúrico y nítrico, y se conoce comúnmente como nitrador. El mismo equipo puede emplearse para nitrar benceno, tolueno, naftaleno o productos aromáticos sustituidos para dar los productos deseados, como nitrobenceno, trinitrotolueno, nitronaftalenos o cloronitrobifenilos (productos intermedios).

Tabla 1.1 Principales Conversiones Químicas

Acilación	Doble descomposición	Intercambio iónico
Alcohólisis	Electrólisis	Isomerización
Alquilación	Esterificación	Neutralización
Aminación por reducción	Fermentación	Nitración
Amonólisis	Formación de silicatos	Oxidación (controlada)
Aromatización o ciclización	Halogenación	Pirólisis o desintegración
Calcinación	Hidroformilación (oxo)	Polimerización
Carboxilación	Hidrogenación, hidrogenólisis	Reacción de Fischer-Tropsch
Causticación	Hidrólisis e hidratación	Reacciones de Friedel-Crafts
Combustión (oxidación no controlada)	(saponificación, fusión alcalina)	Reducción
Condensación		Sulfonación y sulfatación
Deshidratación		
Deshidrogenación		
Diazoación y acoplamiento		

4. En lugares donde la producción es pequeña o los productos son variables, *el equipo* puede ser transferido en forma conveniente y económica de la manufactura de un producto químico a la de otro que esté basado en la misma conversión química. El objetivo de un gerente de producción es mantener todo el equipo en uso constante. Para lograr esto, con frecuencia es necesario fabricar primero un producto químico, y después otro, en el mismo sector general; por ejemplo, un sulfonador. Esta *aplicación múltiple de los equipos* se administra fácilmente con la separación de la conversión química las plantas especializadas en producción a gran escala están totalmente dedicados a un producto y la duplicación de usos no es posible en lo que compete a la economía.

5. La clasificación de las conversiones químicas permite que un fabricante de productos químicos pase del rendimiento de un grupo al de un nuevo producto químico individual, en la clase relacionada. Es necesario saber y recordar *principios* más que rendimientos específicos. Este método de enfoque, que rara vez se puntualiza en los cursos de química orgánica e inorgánica, facilita mucho la manufactura de cualquier producto químico, al tener disponibles conocimientos anteriores respecto a los datos generalizados de una conversión específica. Este procedimiento evita tener que memorizar observaciones. Las principales conversiones consideradas se listan en la Tabla 1.1.

6. Puesto que la base de la clasificación de las conversiones químicas es química, se hace hincapié en la *reacción química*. A pesar de los grandes aumentos en los costos de energía, los materiales siguen siendo sustancialmente más caros que la energía, por lo que pequeñas mejorías en el rendimiento químico incrementan las ganancias de la secuencia de manufactura. Los ahorros en energía o en potencia pueden resultar menos lucrativos.

7. Con frecuencia, el diseño de equipo puede simplificarse por las generalizaciones emanadas de un arreglo de conversión química similar, más que por considerar cada reacción como única. Lo que la experiencia ha indicado para cierto número de reacciones reunidas bajo una conversión química semejante es guía excelente para una nueva reacción en el mismo grupo. Al manejar las conversiones químicas, cuanto más se entienda acerca de la fisicoquímica subyacente y de la cinética, mejor será la concepción de la planta. En general, las condiciones que incrementan la velocidad de una reacción, disminuyen la conversión de equilibrio. Esta relación entre equilibrio y velocidad con frecuencia representa el mayor problema de diseño. Por ejemplo, en la fabricación del ácido sulfúrico por el proceso de contacto, el convertidor de dióxido de azufre consta de dos partes (a veces de más), una parte caliente de tamaño pequeño, en la que la reacción procede rápidamente para aproximarse a un equilibrio desfavorable, lo que resulta en una conversión incompleta al dejar algo de SO_2 sin reaccionar. Sigue una sección (o secciones) más grande y fría, en la que la reacción procede lentamente, pero casi todo el SO_2 remanente se convierte en SO_3. Sin la sección de baja temperatura, los altos costos de material serían prohibitivos y la contaminación del aire sería inaceptable porque se perdería mucho material sin convertir.

En este libro se emplean muchos *diagramas de flujo*, debido a que permiten la reunión y el examen de una cantidad de información en un espacio pequeño. Hay gran número de tipos de diagramas de flujo: algunos muestran flujos simples, otros balances de materiales, y unos cuantos son tan completos que incluyen drenajes, líneas

contra incendios y líneas especiales de arranque. Los diagramas de flujo que se muestran aquí a su máxima simplicidad están destinados a mostrar principios más que detalles.

Debido a las limitaciones de espacio poco se dice aquí referente a la industria química fuera de Estados Unidos. No se ha tratado de proporcionar los nombres de compañías en las diferentes ramas de la industria química, aunque hay referencias ocasionales a alguna compañía específica; se puede obtener una lista completa de tales compañías en varios directorios comerciales y en las páginas de diversas publicaciones químicas como la *Chemical Engineering Equipment Buyers' Guide* (CEEBG) y el *Chemical Engineering Catalog*, que es también una buena fuente de información acerca de equipo.

La mayoría de los productores no tienen contacto estrecho con más de una industria. Este texto, por lo tanto, hace hincapié en los principios amplios de los sistemas más que en los detalles. Éstos deberían ser parte del conocimiento del trabajo de los químicos, ingenieros y de todo el personal de producción, incluso de los especialistas, ya que a menudo es posible trasladar estos procedimientos generales de un campo a otro. Para el creciente número de ingenieros químicos que entran a ocupar puestos de ventas, ejecutivos o de administración, es esencial adquirir un conocimiento amplio de la industria química integral. Para todos ellos, el especialista, el vendedor y el administrador, los diagramas de flujo presentarán un punto de vista global de muchos procesos interrelacionados, de modo lógico.

Todos los fabricantes de productos químicos deberían estar familiarizados con los precios de venta de los principales productos con los que están relacionados. Los precios por libra resultan frecuentemente engañosos, siendo mucho más significativos los costos molales o equivalentes. Los precios se cotizan semanalmente en el *Chemical Marketing Reporter* en forma muy amplia, de manera más limitada en el *Chemical Week* y en el *Chemical and Engineering News*, entre otros. Cuando se incluyen costos en el texto, éstos deben usarse con gran precaución y deben corregirse en función de los cambios inflacionarios. Los costos en esta edición generalmente fueron corregidos hasta el año de 1981.

Los estudiantes que usen el enfoque de los diagramas de flujo por primera vez deben visualizar una serie de pasos racionales conectados para un proceso para reducir en gran medida la memorización, frecuentemente requerida en el enfoque académico de las reacciones químicas. Aquí se intenta subrayar el *por qué* más que el *cómo* de los procedimientos industriales.

En un negocio tan variable, el uso de publicaciones periódicas es esencial para el estudio que vaya más allá del material presentado en este libro. Los textos y las páginas de anuncios del *Chemical Engineering, Chemical Engineering Progress, Chemical Week, Chemical and Engineering Weeks, Hydrocarbon Processing* y varias revistas especializadas como *Adhesives, Age, Sugar* y *Modern Plastics*, deberían consultarse para conocer los cambios recientes.

FUENTES DE INFORMACIÓN

Las *bibliotecas* son la mejor fuente de información para los que tratan de estudiar los procesos químicos. Los ingenieros son, particularmente proclives a ignorar esta gran fuente, tratan de hallar información entre sus relaciones personales e ignoran así información avanzada e impresa. El *Chemical Abstracts* y el *Engineering Index* son índices de casi todas las publicaciones corrientes y ahorran mucho tiempo de búsqueda.

Las ciencias químicas tienen el mejor índice de literatura de todas las ciencias. El *Chemical Abstracts Service* (CAS) es fruto del índice general y del resumen de la literatura química, el *Chemical Abstracts* publicado por The American Chemical Society. *Chemical Abstracts* publica resúmenes cortos de toda la literatura mundial, aunque sólo esté remotamente relacionado con la química y ha sido publicado en aproximadamente 40 000 periódicos y revistas. Se puede tener acceso al material por medio de índices anuales y decenales por tema, autores, patentes, fórmulas, etc.

Las publicaciones posteriores a 1967 pueden encontrarse rápidamente por computadora. El material se guarda en lo que se conoce como base de datos, que son simplemente sistemas de mantenimiento de registros basados en computación. Casi cualquier información puede indagarse en la forma deseada, como descripciones someras, títulos, resúmenes completos y, en algunos casos, artículos completos. Los sistemas interactivos de computación permiten que el hallazgo se logre en forma aproximada (y por lo tanto, barata), y después refinada para encontrar detalles relevantes. Estas investigaciones son baratas y se hacen en breve tiempo. No se requieren conocimientos de computación, pues siempre hay bibliotecarios dispuestos a ayudar a encontrar referencias y se obtienen algunos resultados inmediatos.

A continuación se presenta una lista de publicaciones periódicas consultadas con mayor frecuencia por los ingenieros químicos y otras personas interesadas en los procesos químicos. Deben notarse particularmente las abreviaturas que se usarán para las referencias en todo el texto. También se incluye un número seleccionado de libros de interés general. Cuando en las notas de pie de página se hace referencia al *Chemical Engineers' Handbook*, la abreviatura usada es "Perry", y la *Encyclopedia of Chemical Technology* se abrevia como ECT. Las ediciones anteriores de este libro se citan como CPI junto con el número correspondiente de la edición.

PUBLICACIONES

American Chemical Society (ACS), P.O. Box 3337, Columbus, Ohio 43210.
- *Industrial and Engineering Chemistry (Ind. Eng. Chem.)*
- *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development (Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.)*
- *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals (Ind. Eng. Chem. Fundam.)*
- *Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development (Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.)*
- *Journal of Chemical and Engineering Data (J. Chem. Eng. Data)*
- *Chemical and Engineering News (Chem. Eng. News)*
- *CHEMTECH*
- *Chemical Week (Chem. Week)*

American Institute of Chemical Engineers (AIChE), 345 East 47 th St., New York, N.Y. 10017.
- *Chemical Engineering Progress (Chem. Eng. Prog.)*

AIChE Journal (AIChE J.)
International Chemical Engineering (Int. Chem. Eng.)
Gulf Publishing Company, P.O. Box 2608, Houston, Tex. 77001.
Hydrocarbon Processing (Hydrocarbon Process.)
McGraw-Hill Publications, 1221 Avenue of the Americas, New York, N.Y. 10020.
Chemical Engineering (Chem. Eng.)

REFERENCIAS SELECTAS

Chemical Engineering Catalog, annual.
Chemical Engineering Thesaurus, AIChE, 1963 (8000 chemical engineering terms).
Dean, J. A.: *Lange's Handbook of Chemistry*, 12th ed., McGraw-Hill, New York, 1978.
Facts and Figures for the Chemical Process Industries, Supplement to *Chem. Eng. News*, yearly.
Handbook of Chemistry and Physics, Chemical Rubber Co., 19
Himmelblau, D. M.: *Basic Principles and Calculations in Chemical Engineering*, 4th ed., Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1982.
Kent, J. A. (ed.): *Riegel's Industrial Chemistry*, 7th ed., Reinhold, New York, 1974.
Kirk, R. E. and D. F. Othmer: *Encyclopedia of Chemical Technology*, 3d ed., Wiley-Interscience, New York, 1982.
Lowenheim, F. A. and M. K. Moran: *Industrial Chemicals*, 4th ed., Wiley-Interscience, New York, 1975.
McGraw-Hill Encyclopedia of Science and Technology, 5th ed., McGraw-Hill, New York, 1982.
Perry, R. H. et al. (eds.): *Chemical Engineers' Handbook*, McGraw-Hill, New York, 1973.

Capítulo 2

Los procesos químicos y el trabajo del ingeniero químico

Alrededor de 1980 había cerca de 60 000 ingenieros químicos y 25 000 químicos empleados y bien remunerados en Estados Unidos. Existe un pequeño número de personas autodidactas y otras que provienen de diversos campos de la ciencia y de la ingeniería, quienes han entrado en la elaboración de productos químicos; por lo que es probable que unos 20 000 profesionistas estén ocupados de algún modo en la producción química. La mayoría de los ingenieros químicos trabajan para la industria privada. En 1981, las encuestas realizadas por el American Institute of Chemical Engineers (AIChE) revelaron que más de 90% de los empleados operaban en las siguientes áreas funcionales.

Área	%
Proceso	23.4
Investigación y desarrollo	23.0
Administración	9.3
Producción	7.7
Diseño	5.0
Consultorías	4.9
Administración-construcción del proyecto	4.5
Ingeniería ambiental	4.1
Educación	4.8
Ingeniería de productos	1.3
Mantenimiento	0.9
Control de calidad	0.7
Otros	4.6

Fuente: AIChE Report, August 1981.

Este amplio aspectro de aplicación demuestra que los ingenieros químicos deben estar entrenados para participar en cualquier fase de la producción química.

Los procesos químicos comerciales incluyen *conversiones químicas* y, *operaciones físicas* y presuponen el empleo de equipo a escala industrial, así como de experiencia en la ingeniería química. Para evitar que la fábrica se deteriore, deben seleccionarse

materiales de construcción resistentes. La operación eficiente de la planta requiere instrumentos para registrar y controlar las variantes del proceso. Las impurezas dañinas en las materias primas deben ser controladas y la pureza del producto debe ser vigilada. Los instrumentos que realizan estas funciones han reemplazado en gran medida a los químicos analistas, sobre todo por los costos bajos y por las velocidades, que son mayores.

DATOS QUÍMICOS BÁSICOS

La química es la ciencia básica en la que se apoyan las industrias químicas. La función del ingeniero químico consiste en aplicar la química a un proceso en particular a través de la aplicación de principios coordinados científicos y de ingeniería. Para hacer esto de manera efectiva, el ingeniero debe desarrollar los resultados del químico en el laboratorio de investigación dentro de un proceso químico económico. El factor individual más importante en el caso es generalmente el *rendimiento*, el cual debe ser cuidadosamente diferenciado de la *conversión*. El rendimiento es la fracción de materia prima *recuperada* como producto principal (o deseado). Conversión es esa fracción cambiada en otra cosa, subproductos o productos. Conversión se aplica también en forma libre para indicar la cantidad cambiada por un solo paso a través de un aparato cuando se usan múltiples pasos. Por ejemplo, en la síntesis del amoniaco, el rendimiento se halla con frecuencia por encima de 98%, mientras que la conversión está limitada por el equilibrio hasta cerca de 14% (por paso), lo que significa que el 86% de la carga no reacciona y debe ser recirculada. La meta del ingeniero químico, siempre preocupado por el costo, es lograr que la conversión iguale al rendimiento. Debido a las bajas conversiones, las plantas de síntesis de metanol y de amoniaco son de 4 a 5 veces más grandes que lo que podría esperarse si la conversión igualara al rendimiento. Al cambiar las condiciones de operación, el equilibrio puede ser desplazado y la conversión incrementada. Al elevar la presión de operación mejoran los rendimientos del amoniaco y del metanol, pero los costos de operación y de equipo aumentan. Al prolongar el tiempo de reacción se permite un acercamiento más estrecho al equilibrio (pero se requiere de un equipo más grande y más costoso); los catalizadores mejorados pueden acortar el tiempo de reacción, pero el equilibrio no se ve afectado.

CINÉTICA. Mucho tiempo de experimentación se ha dedicado a la cinética, al estudio de la velocidad de las reacciones. La información obtenida es esencial para el diseño de plantas, ya que la velocidad de reacción determina el tamaño del equipo. Los catalizadores son materiales que aumentan la velocidad de la reacción. Existen muchas publicaciones sobre cinética y catálisis, y algunos libros de referencia sobre el tema están anotados al final de este capítulo.

Balances de materiales, cambios de energía y balances de energía

Desde que los costos se han visto fuertemente afectados por la aplicación y distribución de los materiales, el balance de materiales, estudio que muestra el origen y la disposición final de todos los materiales empleados, es el primer paso esencial para el estudio de cualquier proceso. El uso y distribución de la energía es menos importante, no obstante los altos costos actuales de la energía; sin embargo, los procesos químicos constituyen una industria de energía intensiva y actualmente se dedica mucho esfuerzo para reducir el empleo de energía. En el futuro, el ahorro de energía será todavía más vital de lo que es ahora. La termodinámica se aplica en gran proporción para obtener datos útiles en todas las fases de las reacciones técnicas. A lo largo de este libro, muchas de las reacciones están seguidas por el calor de reacción, ΔH. Éste se expresa como $-\Delta H$ cuando el sistema desprende calor.

PROCESOS INTERMITENTES CONTRA PROCESOS CONTINUOS

Los primeros procesos químicos se hacían generalmente de manera intermitente, y muchos continúan haciéndose de ese modo. Los lotes pueden medirse de manera más fácil (p. ej., se puede añadir 1 ml de una solución al 1% a 100 000 L, cantidad muy rápidamente duplicada), pero el control de temperatura puede ser difícil. Casi sin excepción, los procesos continuos requieren equipo mucho más pequeño y menos costoso, tienen mucho menos material en proceso (y por tanto, tienen menos oportunidad de perderse grandes cantidades) y tienen condiciones de operación más uniformes, así como productos más uniformes que los procesos intermitentes. Los procesos continuos requieren controles más rápidos de flujos y de conduciones, los que serían imposibles sin una instrumentación de buena calidad. El control por computadora ha sido de gran valor.

Es común fabricar pequeñas cantidades de productos químicos por medio de operaciones intermitentes, pero cuando el mercado aumenta, deben cambiarse a un proceso continuo. La reducción en el costo de la planta *por unidad de producción* es, por lo general, la mejor razón para el cambio. A medida que el volumen de producción aumenta, el ingeniero químico calcula el punto en el que los gastos de mano de obra, investigación, instrumentación y equipo en continuo, justifican un proceso continuo, con su inversión unitaria más baja, costos de operación y calidad más uniforme. Cada vez hay más plantas pequeñas automáticas en continuo, como un primer paso, cuando el proceso intermitente resulta imposible o no deseable.

DIAGRAMAS DE FLUJO

Existen muchos tipos de diagramas de flujo, los cuales se usan para diversos propósitos. Los bloques simples muestran con frecuencia sólo flujos de material y de energía, así como las condiciones de operación. Los más elaborados muestran todo en un proceso y se vuelven extremadamente complicados. Los especializados muestran detalles como líneas contra incendio, sistemas instrumentales y de control, líneas de aire, drenajes, etc. La mayoría coordina la secuencia de las operaciones y los procesos unitarios. Indican el punto de entrada de las materias primas y de cualquier energía necesaria, así como los puntos de remoción de los productos y de los subproductos. Muchas

hojas de flujo se elaboran para ilustrar algunas alteraciones propuestas a medida que se procede al diseño. No hay ninguna otra descripción de un proceso químico tan concisa ni tan reveladora en cuanto al equipo, detalles de operación ni a reacciones generales como la presentada en un diagrama de flujo dibujado hábilmente, mismo que debería incluir datos que estimen no sólo los materiales, sino también la mano de obra y los servicios. Obsérvese la figura 2.1, que es un diagrama de flujo económico.

SELECCIÓN DE PROCESOS QUÍMICOS DISEÑO Y OPERACIÓN

Un diseño inicial adecuado y flexible es esencial. Al planear la planta deben considerarse algunos factores, que serán tratados en las secciones siguientes.

El ingeniero de proceso es un especialista en los aspectos comunes del diseño de procesos químicos. La experiencia práctica es necesaria si el ingeniero principal va a ser capaz de prever y resolver algunos problemas en la planta que sean de una naturaleza menos obvia, como el mantenimiento, seguridad y cumplimiento de los controles ambientales requeridos por el gobierno. Existen consultores experimentados dispo-

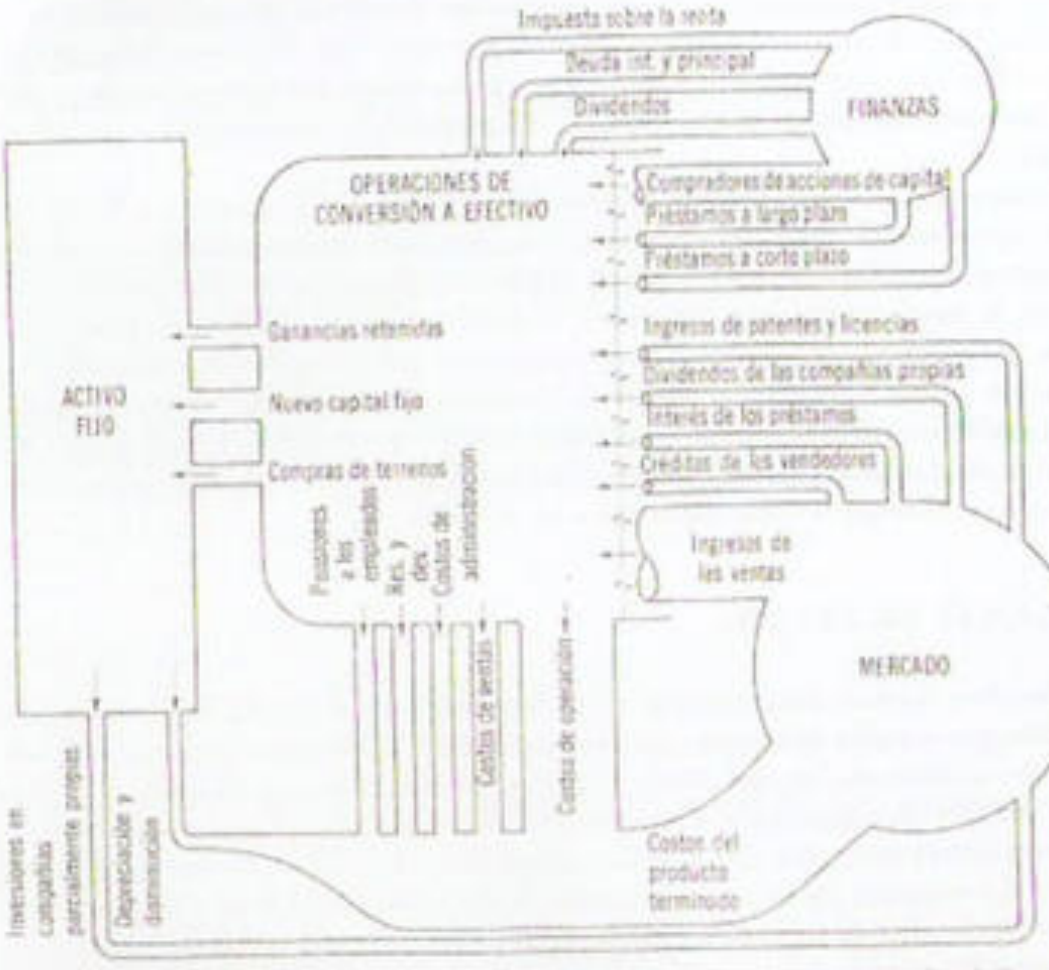


Fig. 2.1. Diagrama del flujo de efectivo de un negocio. Un diagrama económico similar al diagrama de flu

nibles, ya sea individuos o bien, firmas consultoras profesionales, quienes aconsejan, diseñan y/o construyen plantas de procesos químicos.

Plantas piloto

Las plantas piloto son unidades a escala reducida, diseñadas para realizar experimentos de los que se obtienen datos de diseño para plantas grandes y, a veces, para producir cantidades significativas de algún nuevo producto que permitan que el usuario lo evalúe. El desarrollo de experimentos en plantas piloto resulta costoso pero con frecuencia es necesario. Cuando es posible, es práctica común calcular más y usar menos las plantas piloto. El ingeniero de diseño deberá planear con cuidado las corridas en la planta piloto y usar el *análisis estadístico* de los procedimientos necesarios para determinar los datos requeridos en el diseño. Particularmente en el caso de operaciones nuevas, la planta piloto debería construirse con equipo cuyo material fuera idéntico al que se empleará en la planta comercial a fin de cerciorarse de los efectos de la corrosión y de "cometer errores mínimos y obtener ganancias grandes".

También resulta más barato corregir errores de juicio mediante la experimentación en la planta piloto. Es extremadamente costoso el experimentar con los procesos a escala de planta. Los datos de corrosión de la planta piloto son más confiables que las pruebas a escala pequeña con productos químicos puros, y el otro aspecto de la corrosión, el efecto de sus productos sobre la reacción química y sobre los productos finales, generalmente aparece aquí primero.

Equipo

Este libro no contiene capítulos separados sobre equipo. Se insiste en el equipo conjuntamente con las descripciones de los diferentes procesos y los diagramas de flujo que los representan. Cualquier ingeniero químico debería empezar cuanto antes a familiarizarse con el equipo industrial, como bombas, filtros prensa, torres de destilación, nitradores y sulfonadores. El *Chemical Engineering Catalog* registra información conveniente acerca del equipo existente que puede ser suministrado por varios fabricantes. Las publicaciones comunes de *Chemical Engineering*, *Chemical Week* y *Chemical Engineering News* resultan particularmente útiles.

Corrosión, materiales de construcción

La operación exitosa de las plantas químicas depende no sólo de la resistencia original de los materiales de construcción, sino también de su selección adecuada para que resistan la corrosión. Es excepcional que ocurran fallas mecánicas a menos que haya habido corrosión previa o un debilitamiento a causa de ataque químico. En algunas ocasiones, la erosión es un elemento en el deterioro del equipo; puede reducirse al evitar cambios súbitos en la dirección del flujo.

La corrosión no puede prevenirse, sólo puede disminuirse. Los avances de la ciencia de los materiales han producido muchos materiales resistentes a la corrosión: acero

cubierto con hule; carbón enlazado con resinas, y el tantalio, para resistir al ácido clorhídrico; acero inoxidable, para resistir la acción del ácido nítrico acuoso y los ácidos orgánicos a presión; y el níquel o el acero revestido de níquel, para resistir las soluciones cáusticas, calientes o frías. Los materiales orgánicos poliméricos se han vuelto importantes en la lucha contra la corrosión. Entre los materiales de construcción usados por los ingenieros químicos están muchas de las sustancias comunes y algunas de las más raras: ladrillos, hierro fundido, acero, madera, cemento, platino, tantalio y plata. Las pruebas de corrosión deben hacerse con productos comerciales y no con productos puros para laboratorio, ya que con frecuencia sucede que una pequeña cantidad de un contaminante, en una materia prima comercial, afecta la corrosión en forma apreciable. Un ejemplo de esto es el ataque sobre el aluminio por el ácido nítrico diluido que contenga trazas de una cantidad de halógeno. Como sugerencia preliminar respecto a los materiales por seleccionar, resultan de gran ayuda las tablas publicadas en el *Manual del Ingeniero Químico* de Perry.

CONTROL DE PROCESOS QUÍMICOS E INSTRUMENTACIÓN

Los procesos químicos automáticos y los controlados por medio de instrumentos son comunes y esenciales. Se anuncian "plantas compactas" para hidrógeno, oxígeno, ácido sulfúrico y otros muchos productos químicos. Los instrumentos para procesamiento de datos y de computación en realidad se encargan del manejo de los complejos sistemas de procesamiento químico. Algunos instrumentos pueden, incluso, optimizar las condiciones de la planta para cumplir con las condiciones variables de la alimentación. Los instrumentos no deben elegirse simplemente para registrar las variables de proceso; su función consiste en asegurar una calidad consistente, usualmente, detectar, controlar registrar y mantener las condiciones de operación deseadas. En las operaciones continuas a gran escala, la función de los obreros y del ingeniero químico supervisor consiste en mantener la planta en condiciones adecuadas de funcionamiento. Los instrumentos son una herramienta esencial para el procesamiento moderno. Las secuencias intermitentes requieren pocos instrumentos y, por tanto, de mayor supervisión por parte de los obreros y del ingeniero químico, debido a que las condiciones o los procedimientos generalmente difieren de principio a fin. Estos problemas incluso pueden resolverse por medio de instrumentos programados, siempre que el gasto pueda justificarse.

La instrumentación que alguna vez fue una parte trivial dentro de la inversión de la planta, se ha elevado hasta un 25% en algunos casos, pero el empleo de las computadoras ha reducido los costos en años recientes. La instrumentación se ha colocado en esta posición eminente debido al aumento de los procesos continuos, por el incremento de los costos de mano de obra y de supervición, por la relativamente limitada confiabilidad de la capacidad humana y por la disponibilidad de muchos tipos de instrumentos y monitores a precios decrecientes, de confiabilidad creciente. Entre los tipos de instrumentos están:

1. Instrumentos indicadores presentan datos actualizados, valores o desviaciones a partir de una norma.

2. Instrumentos registrados permiten estudios y análisis.
3. Instrumentos indicadores, registradores y controladores, los cuales permiten todo lo indicado anteriormente y que, al usar varias clases de respuestas a las desviaciones desde el punto focal escogido, controlan la operación.

Normalmente se usan dos tipos de instrumentos: los analógicos y los digitales. Los instrumentos analógicos, como los termómetros de resorte de presión y los medidores de presión Bourdon, producen resultados por el movimiento mecánico de algún tipo de dispositivo, proporcionales a la cantidad por medir. Los dispositivos digitales utilizan, generalmente, un "transductor", dispositivo para convertir la cantidad que se mide en algún tipo de señal (generalmente eléctrica o neumática), y circuitos electrónicos para convertir esta señal en números legibles (dígitos) que son exhibidos o registrados. Parece existir una tendencia hacia los instrumentos digitales, pero muchos dispositivos analógicos continúan siendo muy deseables. La computadora puede monitorear y regular las salidas de cualquier tipo de dispositivo, de acuerdo con un programa preestablecido, pero en general, se prefiere que las entradas sean digitales.

El control analítico químico se ha aplicado en los procedimientos de fábrica para el análisis de las materias primas que llegan y para el producto que sale; generalmente, los procedimientos convencionales son demasiado lentos, costosos y dependen de métodos de muestreo a menudo dudosos. Con la llegada de métodos rápidos, confiables y sensibles, capaces de ser automatizados, el control basado en análisis realizados dentro del proceso mismo se han vuelto factibles en lo que respecta a lo económico. La producción de bienes de óptima calidad se hace en forma mucho más confiable que en los tiempos en los que se usaban análisis no instrumentados. Los sistemas cromatográficos, los sensores de pH, los análisis por conductividad y aun la espectroscopia de masas se han automatizado y empleado en la industria.

ECONOMÍA DE LOS PROCESOS QUÍMICOS

Los ingenieros difieren de los científicos por su preocupación respecto de los costos y beneficios. Cada decisión de ingeniería implica consideraciones de costos. Los ingenieros deben estar siempre al tanto de los cambios económicos que puedan afectar sus productos. El objetivo principal de todos los esfuerzos de un ingeniero debería ser la entrega segura a su jefe y al público consumidor de los mejores productos o servicios eficientes al más bajo costo.

Procesos competitivos

Desde que el cambio es una característica notable de los procedimientos químicos, la alteración potencial de cualquier proceso es importante, no sólo en el momento cuando se diseña la planta, sino en forma constante. Una de las funciones de la división de investigación y desarrollo (I&D), es mantenerse informados de los progresos y de hacer que estén disponibles el conocimiento de las mejoras o incluso de las variaciones fundamentales que lleven a la producción de cualquier producto dado en el que se intere-

se la organización. Esta división I&D debe mantener información relativa a los desarrollos en otras compañías y estar en posición de asesorar a la administración sobre la situación relativamente competitiva de los procesos o productos, actuales o futuros. Se debe emitir un juicio basado en hechos comparativos sobre la mayor parte de las discusiones importantes del ingeniero químico. Por ejemplo, existen muchos procesos técnicos para producir fenol, etanol y ácido acético. El escoger entre muchos el mejor para una localización en particular o para un tiempo dado, es una decisión económica. Efectuar los cálculos en forma cuidadosa, según parámetros locales, generalmente produce una decisión clara.

Balances de material

Los rendimientos y las conversiones de un proceso químico forman la base para los *balances de material*, los que a su vez son el fundamento para la determinación de los costos. Cuando se obtienen los materiales y las cantidades provenientes de la práctica normal, son tabulados en los diagramas de flujo.

Energía

Los ingenieros se preocupan por la dirección y el control de la energía. Ésta puede gastarse en el transporte de las materias primas por barco, camiones o ductos; puede ser empleada en forma de calor del vapor o como electricidad; o bien, puede ser la energía desprendida en las reacciones exotérmicas o la absorbida en las reacciones químicas endotérmicas. Los costos de la energía del petróleo, gas, carbón, solar, nuclear o eléctrica obtenidos de las energías del aire o del agua, están todos en cambio constante, por lo que es extremadamente difícil el hacer planes a largo plazo. La energía es, con frecuencia, uno de los gastos más importantes en las plantas químicas, pero a menudo es posible reducir su uso por la alternación de los métodos de procesamiento; en particular, por el uso de nuevas tecnologías de separación. El capítulo 4 contiene más detalles sobre la generación y el uso de la energía.

Mano de obra

Los obreros capacitados contribuyen al éxito de una planta tanto como a la excelencia del diseño. Sin la cooperación de ambos elementos ninguna planta tiene éxito. La industria de los procesos químicos ha cambiado rápidamente a las técnicas de ahorro de mano de obra; en particular, la apresurada extensión de los procesos continuos, el uso de los controladores de proceso y los procedimientos de optimización. Los requerimientos de mano de obra en la industria química son comparativamente pequeños, pero muchos trabajos requieren de habilidades excepcionales y pagan salarios por encima del promedio.

Costos globales

El costo del procesamiento no puede obtenerse finalmente hasta que la planta se encuentra en operación, pero un ingeniero experimentado puede hacer una estimación aproximada. Frecuentemente el costo intrínseco más elevado es el de las materias primas, los de energía, mano de obra, indirectos y de depreciación también son significativos. La mayor parte de los errores al hacer la estimación de costos se deben a la subestimación de los costos indirectos, de ventas, de servicios al cliente y el costo del capital requerido para financiar la operación diaria de la empresa. Después de que la planta ha sido diseñada, se pueden obtener cotizaciones para el equipo, lo que indicará la cantidad de capital necesario para la construcción. Con las altas tasas de interés y los costos que aumentan constantemente, los retrasos pueden ser extremadamente costosos. Los impuestos pueden también constituir un factor de importancia. En la tabla 2.1 se presenta la forma como se gasta el capital para las plantas nuevas.

EVALUACIÓN DEL MERCADO

Durante el desarrollo de la industria química se ha entrenado a expertos y es necesario consultarlos para hacer la evaluación del mercado cuando se pretende evaluar un nuevo producto.

Pureza y uniformidad del producto

En la industria química, el significado de los términos usados para describir la pureza resultan sumamente vagos. Términos como grado técnico, purificado, reactivo analítico, grado reactivo, pureza espectroscópica, etc., confunden el sentido del grado de pureza; pero el grado reactivo de un producto químico puede ser menos puro que el grado técnico de otro. Una parte en 10 millones de boro es significativa en el campo nuclear;

Tabla 2.1 Gastos de capital en industrias químicas para nuevas plantas (en billones de dólares)*

	1981†	1980	1978	1976	1974	1972
Productos químicos y otros afines	13.11	12.60	8.46	8.12	6.48	3.58
Hierro y acero	3.27	3.29	2.52	3.04	1.94	1.06
Metales no ferrosos	3.59	3.11	2.11	1.97	2.64	0.97
Papel	6.73	6.80	3.99	3.41	2.90	1.45
Petróleo	25.17	20.69	13.95	10.76	7.31	4.80
Hule	2.50	1.73	2.10	1.32	1.56	1.03
Piedra, arcilla, vidrio	3.90	3.82	3.10	1.88	1.61	1.33
Todas las manufacturas	129.65	115.81	79.72	59.95	53.21	35.42

* Gasto de capital nacional

† Estimado.

FUENTE: DEPARTMENT OF COMMERCE, *Chem. Eng. News* 59 (23) 49 (1981)

50% de pureza puede ser totalmente adecuado para usos farmacéuticos. La investigación en el laboratorio, verificada por operaciones en planta piloto, debería dirigirse a la obtención de las condiciones óptimas para asegurar la uniformidad del producto (que con frecuencia es tan importante como la pureza), al funcionamiento del proceso y, si es posible, a la reducción de los subproductos, puesto que los costos de su venta pueden ser excesivos. La instrumentación puede ayudar en el mantenimiento de condiciones uniformes, pero unos buenos operadores y una supervisión cuidadosa de la planta son la verdadera clave para la producción de buena calidad.

La *condición física del producto* tiene una gran influencia sobre su mercado. Esta condición incluye la estructura cristalina, el tamaño de partícula y su forma, así como el color para los sólidos. Por ejemplo, el carbonato de sodio, tanto el ligero como denso, se venden y requieren en diferentes mercados. El color de un líquido es importante. La gasolina se tiñe de varios colores para diferenciar las marcas, pero también para esconder algún color objetable que de ninguna manera afecta su funcionamiento. En este caso resulta más barato teñir el producto que quitar el color indeseable.

Empacado

El empacado y el almacenamiento son costosos y deberían evitarse cuando fuese posible. Los recipientes más económicos son los rellenos a granel, como los tanques, los buques cisterna, las tuberías, los carros tanque, las barcazas, las góndolas y las cámaras de cajón. El carbón y otros sólidos se han transportado por medio de tuberías en suspensión en líquidos, usualmente agua. Los ferrocarriles que transportan una sola mercancía hacia una sola destinación, se han usado para reducir los gastos de transporte. Estados Unidos ha sido progresista en el desarrollo de medios en alto volumen de transporte, no sólo en trenes enteros cargados de carbón, petróleo y gasolina, sino también para transportar líquidos densos como melazas. Carros tanque, barcazas y camiones de gran tamaño hacen muchos viajes entre el vendedor y el comprador. El material en tránsito no requiere almacenamiento en un sitio, pero las interrupciones en el abastecimiento pueden resultar costosas. Muchos productos químicos son enviados en recipientes más pequeños, los cuales pueden ser del tipo retornable o de un solo viaje. La apariencia del recipiente es importante solamente para aquellos productos que son vendidos directamente al consumidor.

Ventas y servicios al cliente

El agente de ventas constituye los ojos, oídos y nariz de la compañía, al traer información que ayuda en las predicciones económicas. En muchas compañías químicas, algunos de los productos más redituables y fáciles de vender provienen de las sugerencias de los vendedores. Debido a que la experiencia técnica y la habilidad para las ventas difícilmente se encuentran en la misma persona, se ha creado el trabajo de servicio de ventas o el de servicio al cliente. El personal del servicio al cliente es capaz de instruirlos en lo que respecta al uso rentable de los productos. El servicio de ventas y el servicio al cliente forman el mayor contacto entre comprador y vendedor.

LOCALIZACIÓN PARA LA PLANTA

La localización del sitio para instalar una planta debe ser adecuada; se determina en gran medida por la cercanía de las materia primas, de la energía, transporte y mercados. Muchos otros factores participan en la selección, como son las limitaciones ambientales, el abastecimiento de agua, la disponibilidad de mano de obra eficiente, el costo del terreno y las instalaciones para la disposición de desechos. Existe una fuerte tendencia, debido a las consecuencias químicas, a salir de las ciudades congestionadas y mudarse ya sea a pueblos más pequeños o al campo. Las restriccines legales a veces obligan a hacer estos cambios, pero las circunstancias ambientales pueden determinar que los residentes se opongan.

SEGURIDAD: PELIGROS TALES COMO INCENDIOS O MATERIALES TÓXICOS

Nada es tan destructivo para una planta como un incendio. Al diseñar cualquier planta química deben tomarse precauciones para prevenir un incendio y para combatirlo. Los empleados deben estar protegidos contra los productos tóxicos, tanto reales como posibles. Es esencial que cuando exista algún riesgo, se informe a las personas que están expuestas. Algunos grupos activistas han abusado de la ignorancia del público para causar protestas y cierre de plantas. Algunas quejas han sido justificadas, pero ha habido mucha agitación innecesaria debido a la falta de información clara. Las medidas de seguridad no sólo determinan que un empleado trabaje en forma regular, sino que en realidad ahorran dinero al diminuir las primas que pagan los patrones por responsabilidades y por seguros contra incendio. Con demasiada frecuencia, al acostumbrarse a manejar los productos químicos, la gente se vuelve despreocupada; por esto las plantas bien administradas cuentan con dispositivos de seguridad y con programas continuos para alertar a los trabajadores sobre los riesgos existentes en un proceso dado. La seguridad y las medidas de protección contra incendios requieren consejo de expertos para que tales medidas resulten adecuadas.

El gobierno federal ha participado en gran proporción en el desarrollo y aplicación de reglas de seguridad para las plantas manufactureras. La *Occupational Safety and Health Act* (OSHA) fue promulgada para ofrecer mayor seguridad y condiciones de trabajo favorables en toda la industria. Según la OSHA, el Ministerio del Trabajo tiene la responsabilidad de la formulación de normas para todas las áreas de la industria, incluso la industria de procesos químicos. Desde que el reglamento entró en vigor, el Ministerio del Trabajo ha promulgado normas por consenso que habían sido previamente adoptadas por el *American National Standards Institute* (ANSI), y por la *National Fire Protection Asociation* (NFPA). Algunos pensaron que la OSHA mostraba demasiado celo al promover las normas, y se ha aplicado una prueba de efectividad de costos para su uso, lo que motivó su reducción y simplificación.

La OSHA es una ley federal y es aplicada en forma estricta. El patrón debe cumplirla; si se niega debe sufrir penalidades, multas o cárcel si comete violaciones frecuentes en forma voluntaria. Las plantas que no cumplen pueden ser cerradas. En la OSHA, hay tres tipos de normas:

1. Normas iniciales (ya publicadas)
2. Normas temporales de emergencia
3. Normas permanentes

Las normas de emergencia son publicadas para proteger a los empleados de los serios peligros de las sustancias tóxicas o dañinas, o contra nuevos riesgos. Las normas permanentes pueden implantarse sólo después de seguir procedimientos formales, durante los cuales las personas interesadas tienen la oportunidad de presentar sus puntos de vista y objeciones.

En general, la industria química ha tenido un excelente registro de seguridad aun antes de que la OSHA fuera decretada. Con la nueva ley se requiere todavía mayores esfuerzos. La rama de investigación de la OSHA ha intentado identificar sustancias tóxicas y reglamentar su manejo. Se ha dado particular atención a los carcinogénos (sustancias que causan cáncer) y a los teratógenos (sustancias que causan malformaciones fetales). Hay una diferencia considerable de opiniones acerca de la peligrosidad real de muchos de estos materiales, y tomará algunos años antes de completar los trámites formales y de disponer de normas permanentes. El conocimiento del efecto producido por pequeñas concentraciones durante largos periodos es extremadamente limitado.

CONSTRUCCIÓN DE LA PLANTA

Tanto para las compañías grandes como para las pequeñas, existen organizaciones de ingenieros constructores que se encuentran dispuestos a construir plantas y también para participar en su diseño. Algunas compañías químicas de gran tamaño tienen sus propios departamentos de construcción y edifican sus propias plantas. La mayor ventaja de este último procedimiento consiste en que los obreros que van a operar el equipo pueden estar estrechamente relacionados con la construcción y de este modo pueden familiarizarse con la planta. La construcción interna también evita que gente ajena adquiera un conocimiento detallado de la planta. Los modelos tridimensionales a escala han producido importantes ahorros en los costos de construcción al revelar defectos que no resultan evidentes en los dibujos comunes de ingeniería. Las gráficas por computadora también han demostrado su utilidad en el diseño de plantas. Para construir una planta, según las leyes de la mayoría de los estados, cuando menos los ingenieros principales deben estar "registrados" (o tener "licencia"). El "registro" establece que los ingenieros responsables han sido entrenados y examinados para garantizar su competencia técnica y su responsabilidad personal. Los ingenieros deben registrarse tan pronto como les sea posible, al terminar su entrenamiento.

ADMINISTRACIÓN PARA LA PRODUCTIVIDAD Y LA CREATIVIDAD

Debido al impresionante aumento en la productividad, y a causa de que la industria de procesos químicos se ha vuelto tan compleja, como resultado de los cambios

lógicos, muchas plantas capacitan a sus *superintendentes* de planta y a sus *gerentes* de planta, elegidos entre sus ingenieros químicos. Algunas compañías hacen trámites para que los ingenieros jóvenes y prometedores ocupen algún tiempo estudiando administración. La combinación de un ingeniero químico a nivel de licenciatura, seguida por una maestría en administración de empresas ha resultado propicia como escalón para ascender a la administración intermedia. La primera responsabilidad de un gerente de planta es hacer que se trabaje (lo mismo el personal entrenado o las máquinas eficientes) de modo que se produzcan, con seguridad, bienes aceptables en el mercado y con utilidades. Un líder en la industria farmacéutica, Eli Lilly, dijo a su grupo de administradores: "No hay desempeño excelente sin una moral alta. Cuando una organización pierde su capacidad de evocar el desempeño individual elevado, se acabaron sus grandes días. La moral es como la libertad. Se requiere trabajo constante para preservarla y merecerla."

Entrenamiento en procedimientos de planta

Un buen lugar para el entrenamiento es una planta piloto, aunque los simuladores electrónicos modernos están demostrando ser muy valiosos. Con estas herramientas, los supervisores y los operadores pueden ensayar procedimientos, simplificaciones y alteraciones. Con el simulador se pueden ensayar sin peligro procedimientos de emergencia en condiciones de riesgo.

Mano de obra

Las plantas químicas emplean más mano de obra calificada y requieren menos no calificada. Ninguna planta opera en forma adecuada sin el deseo y la aprobación del operador, por lo que es vital comprender las opiniones y las actitudes de los obreros.

INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO

Para aumentar las ganancias en el futuro, es necesario realizar una investigación adecuada y hábil, con protección de patentes. En la industria de procesos químicos, una de las características más relevantes está en el cambio rápido de los procedimientos, en las nuevas materias primas y en los nuevos mercados. La investigación crea o utiliza estos cambios. Sin una investigación cuidadosa, una compañía podría quedarse atrás en el progreso competitivo de esta industria. El desarrollo es la adaptación de las ideas de la investigación a las realidades de la producción y la industria. El progreso de la industria abre nuevos mercados aun para los productos fundamentales y establecidos. Los resultados y los beneficios de la investigación pueden tabularse como sigue:

1. Procesos nuevos y mejorados
2. Costos y precios bajos de los productos

4. Transformación de materias raras en abastos comerciales de utilidad práctica
5. Abastecimiento adecuado de materiales que anteriormente se obtenían sólo como subproductos
6. Liberación de la dominación ejercida por el control extranjero
7. Estabilización del negocio y empleo en la industria
8. Productos de calidad mejorada

El número de personas empleadas en I&D se muestra en la tabla 2.2. El pago anual a un empleado que trabajó en la investigación química, en 1980, fue de $79 500.

PATENTES

Con el fin de fomentar nuevos descubrimientos para beneficio de la nación, la Constitución de Estados Unidos se encarga de las patentes. Éstas son monopolios limitados que se extienden por 17 años y que se dan a cambio de la divulgación detallada de nuevos productos y métodos. La entrega de las patentes ha sido lenta, por lo que el promedio de protección obtenido ha sido alrededor de 10 años, en vez de 17. Las patentes son necesarias en nuestro sistema competitivo de libre empresa, de modo que los fondos para investigación puedan ser gastados generosamente para mejorar los procesos y para hacer descubrimientos nuevos y útiles, con una esperanza razonable de obtener cuando menos el reembolso de la inversión. Este sistema es de inquietar, en cuanto al reembolso mismo, dado el gran gasto requerido por I&D (véase la tabla 2.3). El sistema de patentes en Estados Unidos también desalienta los procesos secretos al garantizar un monopolio limitado, solamente cuando se ha hecho una divulgación rápida y adecuada.

Dean A. Potter, como director ejecutivo de la Comisión Nacional de Planeación de Patentes, escribió lo siguiente, acerca de las patentes:

> Es esencial tener un entendimiento claro de la diferencia que existe entre una invención, una patente y un producto comercial. Una invención es el acto de encontrar algo que es nuevo. Una patente es una concesión de derechos exclusivos sobre el invento dada al inventor durante un periodo limitado. Un invento no es un producto, y la patente, por sí misma, no produce un producto. Para fabricar un producto comercial debe desarrollarse una nueva idea en forma de invento y darle forma de una manera adecuada para la manufactura. Igualmente, las herramientas adecuadas deben estar disponibles, de modo que el producto puede ser manufacturado a un costo aceptable para el público. La patente sirve para proteger al inventor, así como a aquellos que desarrollan, manufacturan y venden el producto, de la competencia sin control de algunos grupos que no han compartido la carga que representa la invención y su comercialización.

Tabla 2.2 Científicos e ingenieros en la industria, I&D (en miles de tiempos completos equivalentes)

	1980	1978	1976	1974	1972	1970
Productos químicos y otros afines	51.8	47.9	41.4	41.8	41.0	40.1
Productos químicos industriales	25.0	21.5	20.1	19.1	19.1	21.5
Drogas	20.0	18.9	16.6	14.0	15.1	11.8
Otros productos químicos	8.8	7.4	7.8	8.7	8.8	6.8
Otras industrias	399.9	355.8	320.0	318.2	309.2	344.1
Total	451.7	403.7	361.4	360.0	350.2	384.2

FUENTE: National Science Foundation, *Chem. Eng. News* **59** (30) 62 (1981)

Tabla 2.3 Fondos de la compañía para I&D industrial (en millones de dólares)

	1980*	1978	1976	1974	1972	1970
Productos químicos y otros afines	4 190	3 218	2 751	2 236	1 741	1 593
Productos químicos industriales	1 910	1 488	1 275	1 105	860	873
Drogas y otros productos químicos	2 280	1 730	1 476	1 131	881	720
Otras industrias	24 900	18 938	14 685	12 431	9 794	8 695
Total	29 100	22 159	17 436	14 587	11 535	10 588

* Estimado

FUENTE: National Science Foundation, *Chem. Eng. News* **59** (30) 62 (1981)

Los inventos, al traer nuevos productos al mundo comercial, benefician al público en general y por todo el tiempo. El inventor recibe sólo una recompensa limitada por un acto de verdadera creación, esto es, la creación de algo que no existía previamente. En la industria química, el sistema de patentes de Estados Unidos es responsable de gran parte del crecimiento reciente debido a que alienta la investigación, en la que se basa el crecimiento. Obtener una patente es un procedimiento que requiere guía hábil y experimentada. La patente debe referirse a algo *nuevo*, cuya naturaleza debe ser completamente *divulgada*, y las partes esenciales del invento deben estar cubiertas en forma apropiada por los derechos.

INGENIERÍA DE SISTEMAS DE PROCESOS

El Dr. Theodore J. Williams ha declarado: "cada vez más los ingenieros se dan cuenta de que ya no pueden pensar en una planta de proceso como si ésta fuera una colección de operaciones y procesos diseñados en forma individual. Cada vez es más evidente que cada unidad separada de una planta tiene influencia sobre todas las otras, en forma sutil." También es cierto que la planta es una parte de un sistema ecológico que se extiende mucho más allá de sus fronteras.

La disponibilidad general de las computadoras ha logrado estudiar el comportamiento dinámico de las plantas, así como su comportamiento estático. Estos estudios intensivos han mostrado nuevas posibilidades que no se habían concebido antes para la operación de una planta. En vez de medir y tratar de mantener una temperatura, presión y condiciones generales (el control de retroalimentación), en forma rígida, los ingenieros químicos están tratando de ajustar las variables del sistema de modo que la producción sea satisfactoria, aun cuando las condiciones de entrada varíen mucho y no estén fijas (control con alimentación hacia adelante); también se están haciendo in-

tentos por mejorar el control. La próxima generación de ingenieros estudiará, analizará y mejorará estos complejos sistemas interactuantes. Ésta es una mejoría importante respecto a la visión que se tenía del diseño, que comprendía sistemas simples que usaban sólo operaciones y procesos unitarios, que eran estáticos y que no interactuaban.

REFERENCIAS SELECTAS

Adams, J. A. and D. F. Rogers: *Computer Aided Heat Transfer Analysis*, McGraw-Hill, New York, 1973.

American Society for Testing and Materials (ASTM): Standards, charts, indexes, manuals are constantly being issued and revised.

Backhurst, J. R. and T. H. Parker: *Process Plant Design*, Elsevier, New York, 1973.

Bennett, H. (ed.): *The Chemical Formulary*, Chemical Pub. Co., New York, 1932–1982 (in 24 volumes).

Chemical Engineering Progress Technical Manuals, AIChE, New York.

Clevett, K. J.: *Handbook of Process Stream Analysis*, Halsted Press, New York, 1973.

Comstock, M. J. (ed.): *Computer Applications to Chemical Engineering Process Design and Simulation*, ACS Symposium Series No. 124, 1980.

Considine, D. M.: *Encyclopedia of Instrumentation and Control*, McGraw-Hill, New York, 1971.

Coulson, J. M. and J. F. Richardson: *Chemical Engineering*, Pergamon, Elmsford, N.Y., 1977.

Evans, L.: *Selecting Engineering Materials for Chemical Plants*, Wiley, New York, 1974.

Fawcett, H. H. and W. S. Wood: *Safety and Accident Prevention in Chemical Operations*, 2d ed., Wiley-Interscience, New York, 1982.

Felder, R. M. and R. W. Rousseau: *Elementary Principles of Chemical Processes*, Wiley, New York, 1978.

Grassman, P.: *Physical Principles of Chemical Engineering*, Pergamon, Elmsford, N.Y., 1971.

Guthrie, K. M.: *Process Plant Estimating, Evaluation, and Control*, Craftsman Book Co., Solana Beach, Calif., 1974.

Hamilton, A. and H. L. Hardy: *Industrial Toxicology*, 3d ed., Publ. Sci. Group, 1974.

Handbook of Chemistry and Physics, Chemical Rubber Co., yearly.

Juran, J. M. et al. (eds.): *Quality Control Handbook*, McGraw-Hill, New York, 1974.

Koestler, W. T.: *Chemical Engineering in a Changing World*, Elsevier, New York, 1976.

Ludwig, E. E.: *Applied Process Design for Chemical and Petrochemical Plants*, Gulf Publ. Co., Houston, Tex., 1977, (4 vols.)

Luyben, W. L.: *Process Modeling, Simulation, and Control for Chemical Engineers*, McGraw-Hill, New York, 1973.

Mead, W. J. (ed.): *Encyclopedia of Chemical Process Equipment*, Reinhold, New York, 1964.

Means, A. M.: *Chemical Engineering Process Analysis*, Oliver and Boyd, Edinburgh, 1973.

Mellan, I.: *Corrosion Resistant Materials Handbook*, 3d ed., Noyes, Park Ridge, N.J., 1976.

Peck, T. P.: *Chemical Industries Information Sources*, Gale Research Co., Detroit, 1979.

Reuben, B. G. and M. L. Burstall: *The Chemical Economy*, Longman, New York, 1973.

Smith, C. L., R. W. Pike, and P. W. Murrill: *Formulation and Optimization of Mathematical Models*, International Textbook Co., 1970.

Sources and Production Economics of Chemical Products, Chemical Engineering, 1974.

Capítulo 3

Acondicionamiento de agua y protección ambiental

El acondicionamiento de agua y el tratamiento de las aguas de desecho han sido, durante mucho tiempo, funciones esenciales de los municipios. Sin embargo, la importancia de tratar el agua para la industria química en forma adecuada es ampliamente reconocida en la actualidad. Las aguas industriales de desecho presentan un problema complejo que constituye un desafío. Además de las consideraciones morales y comunitarias, las leyes que prohíben y limitan la contaminación de las corrientes y del aire, determinan que la eliminación de estos problemas se consideren como un gasto necesario de operación. Aunque la solución es específica para cada industria (en realidad, casi para cada planta o factoría), pueden observarse algunos principios generales: incrementar la reutilización de las aguas residuales, controlar la contaminación y, si es posible, recuperar los subproductos en el punto mismo de su generación para disminuir los gastos de tratamiento, así como confinar en una laguna los desechos para mantener la contaminación en un nivel mínimo o para ahorrar en los costos de neutralización.

Como ya se sabe, la calidad y cantidad del agua disponible son muy importantes para elegir el sitio de una planta química. Deben considerarse tanto las aguas superficiales como las subterráneas. Estas últimas generalmente son más adecuadas para efectos de enfriamiento, debido a que sus temperaturas son relativamente constantes durante el verano y el invierno. Pero por lo general estas aguas son más duras y pueden causar incrustaciones, las que podrían interferir con la transferencia de calor. Las impurezas contenidas en el agua[1] varían mucho de una sección del país a otra. Las aguas duras contienen cantidades objetables de sales disueltas de calcio y de magnesio. Estos cationes se encuentran generalmente como bicarbonatos, cloruros, sulfatos y nitratos. Estas sales dan precipitados insolubles con el jabón; el sulfato de calcio, carbonato y silicato de calcio forman incrustaciones que causan obstrucciones con baja conductividad térmica en las calderas. El silicato de magnesio, así como el carbonato de calcio, pueden reducir la transferencia de calor en los intercambiadores del proceso.

Aunque en un día promedio caen 1.6×10^{10} m^3 de agua en Estados Unidos (76 m^3/año, en promedio), de los cuales el 70% es reciclada a la atmósfera por evaporación o por transpiración de las plantas, el constante crecimiento de la población y de la

[1] *Water Quality and Treatment, A Handbook of Public Water Supplies*, American Water Works Assoc., 3d ed., McGraw-Hill, New York, 1971; Chanlett, *Environmental Protection*, McGraw-Hill, New York, 1973.

industria ocasiona déficits locales. La cantidad de agua usada en Estados Unidos en 1960 ascendió a 1.18 × 10^9 m^3/día, y en 1980 a 2.11 × 10^9 m^3/día. El abastecimiento total de agua dulce disponible en Estados Unidos ha sido estimado en 2.46 × 10^9 m^3/día por lo que es obvio que la demanda está por alcanzar rápidamente al abastecimiento.

Los problemas[2] de cantidad, calidad, reutilización y contaminación son complejos y por lo general requieren estudios realizados por expertos para decidir entre fuentes alternativas de agua de tratamientos óptimos para reducir al mínimo el costo total de uso. Por lo general la decisión depende del empleo que va a darse al agua, si es para generación de energía, calentamiento, enfriamiento o para su incorporación real dentro de un producto o en su proceso de manufactura.

La dureza del agua se expresa generalmente en términos de las sales de calcio y de magnesio disueltas, calculadas como su equivalente en carbonato de calcio. La dureza del agua puede dividirse en dos clases: carbonato y no carbonato, conocidas respectivamente como dureza temporal y dureza permanente. La dureza temporal con frecuencia puede reducirse en gran medida por calentamiento; la dureza permanente requiere del empleo de agentes químicos. El carbonato o dureza temporal, es causada por bicarbonatos de calcio y de magnesio; el no carbonato o dureza permanente se debe a los sulfatos y cloruros de calcio y magnesio. Además de la dureza, también pueden estar presentes cantidades variables de sales de sodio, sílice, alúmina, hierro y manganeso. Los sólidos disueltos totales pueden variar desde unas cuantas partes por millón en el agua de nieve, hasta varios miles de partes por millón en aguas de manantiales minerales. El agua que contiene aun 1000 partes por millón de sólidos disueltos, se considera de baja calidad, aun cuando tenga 99% de pureza. En Estados Unidos, la dureza se expresa como si todas se debieran al carbonato de calcio. Las unidades que se aplican en forma común al expresar un análisis de agua son las partes por millón (ppm), granos por galón y miligramos por litro (mg/L). Un grano por galón es equivalente a 17.1 ppm y 17.1 mg/L. Otras impurezas del agua que suelen estar presentes son: la materia insoluble suspendida (clasificada usualmente como turbiedad), materia orgánica, color y gases disueltos. Estos gases son dióxido de carbono libre, oxígeno, nitrógeno y en aguas sulfurosas, ácido sulfhídrico.

Aproximadamente 5 × 10^6 m^3 (133 × 10^9 gal) de aguas municipales de desecho son reutilizadas en la agricultura y como agua de enfriamiento de proceso, así como para usos domésticos no potables. La industria puede retirar grandes cantidades de agua de la fuente original y emplearla de diferentes maneras, pero en realidad consume relativamente poca,[3] por lo que la mayor parte del agua se regresa a la fuente para ser reutilizada por otros. El Departamento de Comercio de Estados Unidos ha estimado que una planta promedio de la industria de procesos químicos, que tenía tasas de reciclado de 2:1 a 5:1 hace apenas unos cuantos años, se espera que alcance 1:1 (pulpa

[2] *American Water Works Association Water Control and Treatment*, 3d ed., McGraw-Hill, New York, 1971; Spiegler, *Salt Water Purification*, Plenum, New York, 1977.

[3] Water Reuse: A Trickle Becomes a Torrent, *Chem. Eng.* 85 (10) 44 (1978); *Water Reuse Studies*, API Publication 949, Washington, D.C., Aug. 1977; Foster and Barkely, *Water Reuse in the Southwest*, AIChE Symposium Series, vol. 73, no. 166, p. 183 1977; Holiday, Conserving and Reusing Water, *Chem. Eng.* 89 (8) 115 (1982)

y papel), 27:1 (productos químicos) y 40:1 (refinación del petróleo) para el año 2000. La tasa de reciclado es la relación entre el empleo total de agua y la que se utiliza. En muchas áreas los efluentes de aguas negras tratados son de mejor calidad que el agua natural que se abastece y, con las mejora en los tratamientos de desechos, el reuso industrial se vuelve cada vez más factible. Aproximadamente 70% de toda el agua industrial se utiliza para enfriamiento. El uso reiterado de agua por la industria ayuda a reducir la contaminación resultante, química y térmica, así como la biológica de los ríos, y pone el manejo del agua más directamente bajo el control del gerente de la planta. En la tabla 3.1 se muestran las tendencias en la reutilización del agua en la industria.

ACONDICIONAMIENTO DE AGUA

El acondicionamiento del agua debe adaptarse el empleo particular para el que se destine, y los problemas deben turnarse al experto en esta mateira. El uso de presiones elevadas (17.2 MPa y más altas, para la generación de vapor), requieren el empleo de agua cuidadosamente purificada para alimentar la caldera. Cada industria tiene sus requerimientos especiales para acondicionar su agua; p.ej., las lavanderías requieren dureza cero para impedir la precipitación del calcio y de magnesio en la ropa. Las sales de calcio, magnesio y hierro causan precipitados indeseables con los colorantes en las industrias textiles y con los de la manufactura del papel.

HISTORIA. Estados Unidos ha tenido, durante mucho tiempo, agua blanda disponible en cantidades regularmente abundantes, provenientes de los abastecimientos su-

Tabla 3.1 Patrones del uso del agua en Estados Unidos* (10^6 m^3/día)

	Uso bruto	Toma	Consumo	Descarga total
1975				
Pulpa y papel	110	38	3.8	34
Petróleo	95	19	3.8	15
Productos químicos y afines	166	80	3.8	76
Manufactura total	580	260	3.6	235
1985				
Pulpa y papel	163	26	7.5	15
Petróleo	110	7.5	3.8	3.8
Productos químicos y afines	310	23	7.5	15
Manufactura total	860	102	38	64
2000				
Pulpa y papel	261	23	19	3.8
Petróleo	155	3.8	3.8	>2
Productos químicos y afines	602	23	15	3.8
Manufactura total	1404	87	61	23

*Datos redondeados.

FUENTE: U.S. Dept. of Commerce

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS BIBLIOTECA CIUDAD UNIVERSITARIA

perficiales del noreste industrial. Algunas ciudades, como Nueva York y Boston obtienen agua comparativamente blanda de mantos acuíferos rúrales que se encuentran sobre rocas ígneas. Sin embargo, a medida que el Medio Oeste y el Oeste crecieron, fue necesario utilizar agua más dura que era la predominante en muchas áreas ricas en piedra caliza. El agua dura debe ablandarse para muchos empleos. Más aún, a medida que las ventajas del agua auténticamente blanda son reconocidas, una mayor cantidad de agua medianamente blanda es ablandada completamente para ser empleada en lavanderías, hogares, plantas textiles y para algunos procesos químicos. Thomas Clark, de Inglaterra, en 1841 patentó el proceso de la cal para la eliminación de la dureza temporal o carbonato; Porter, quien siguió a Clark, mejoró el empleo del carbonato de sodio para retirar del agua la dureza permanente o no carbonato. En 1906, Robert Gans, químico alemán, aplicó las zeolitas para empleo comercial con el propósito de ablandar el agua. A partir de la década de 1930, el ablandamiento se ha extendido de modo apreciable a los abastecimiento de aguas municipales. En la figura. 3.1 se muestran las variaciones de la dureza de las aguas, en términos generales.

MÉTODOS. La purificación y el ablandamiento del agua pueden lograrse mediante diferentes métodos, según el uso que vaya a dársele. Ablandamiento es el término que se aplica a los procesos que eliminan o reducen la dureza del agua. El término purificación, para distinguirlo de ablandamiento, se refiere por lo general a la eliminación de la materia orgánica y de los microorganismos del agua. La clarificación puede ser muy importante y puede ser combinada con el ablandamiento de agua fría por precipitación.

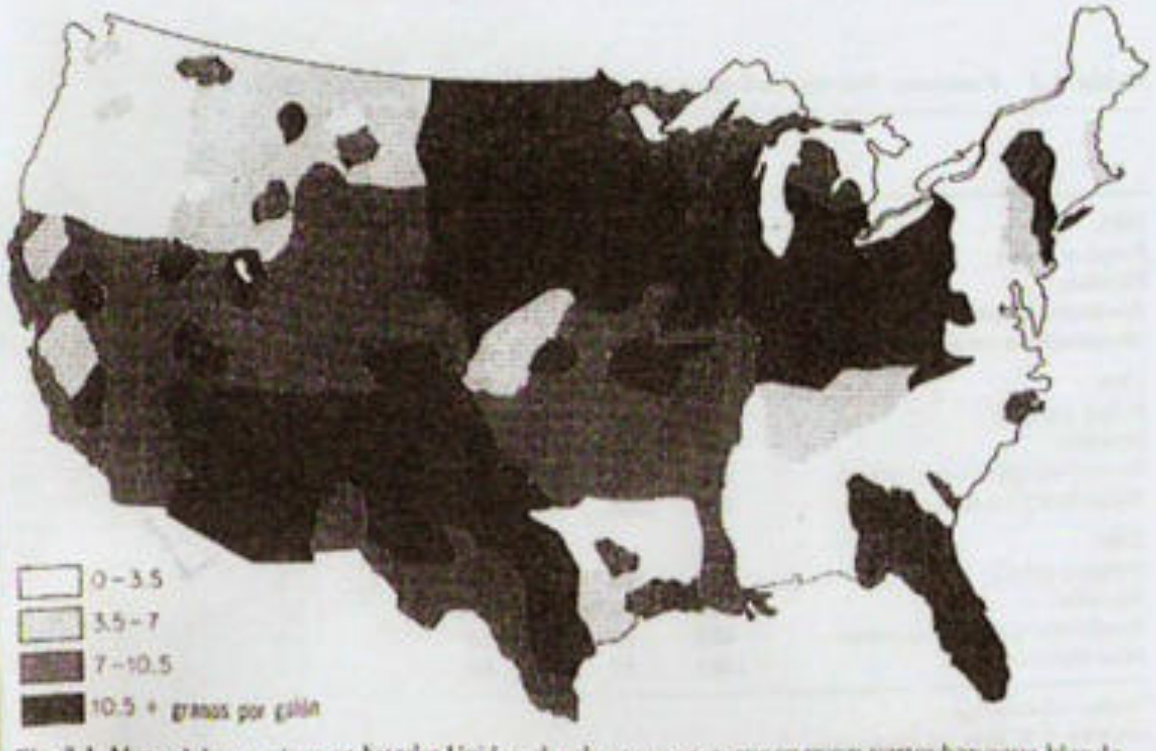


Fig. 3.1 Mapa del agua dura en Estados Unidos, donde se muestra que en pocas partes hay agua blanda

Intercambio iónico. En 1852, Way descubrió que la eliminación del amoniaco de líquidos acuosos que se hacían pasar a través de ciertos suelos era en realidad un intercambio con el calcio de un tipo especial de silicato que existía en los suelos. El verdadero estímulo para las resinas orgánicas intercambiadoras se presentó cuando Adams y Holmes[4] publicaron sus resultados sobre las resinas orgánicas intercambiadoras, completamente sintéticas, y describieron las resinas cambiadoras de aniones. En la actualidad, el intercambio iónico se ha vuelto un valioso proceso de conversión química. Su utilización a gran escala industrial está muy extendida, incluso en la producción comercial de agua desmineralizada con baja conductividad eléctrica. El intercambio iónico es, en realidad, una reacción química en la que los iones móviles hidratados de un sólido son intercambiados equivalentemente, por iones de igual carga en solución. El sólido tiene una estructura de red de pesca abierta y los iones móviles neutralizan eléctricamente a los grupos cargados, o potencialmente cargados, que están adheridos a la matriz sólida, conocida como intercambiador iónico. El intercambio de cationes ocurre cuando el catión móvil, cargado positivamente y unido al grupo cargado negativamente, esté a su vez fijo en el intercambiador iónico, se cambia por otro catión en la solución. De modo semejante, el intercambio de aniones ocurre cuando el anión móvil, cargado negativamente y unido al grupo cargado positivamente y fijo sobre la resina intercambiadora, se intercambia por otro anión en la solución.[5]

Los primeros productos empleados en la industria como intercambiadores iónicos fueron las zeolitas inorgánicas de origen natural, como los silicatos de aluminio, que tienen muy baja capacidad de intercambio por metro cúbico del material. La siguiente mejoría consistió en la introducción de intercambiadores iónicos orgánicos, que poseen muy alta capacidad de intercambio por metro cúbico del material. El siguiente avance consistió en la introducción de intercambiadores iónicos orgánicos, hechos a partir de productos naturales sulfonados como el carbón, la lignita y la turba. Sin embargo, la mayor parte de las resinas intercambiadoras de iones de alta capacidad se basan en el poliestireno-divinilbenceno (SDVB). Más del 80% de las resinas intercambiadoras se emplean para tratamiento de agua. Sin embargo, los otros usos son de gran importancia y están en aumento. La literatura que se refiere a las múltiples aplicaciones de los intercambiadores iónicos, es muy extensa.[6] Pueden escogerse para eliminar y purificar, por ejemplo, uranio, itrio o estreptomicina (Cap. 40), de soluciones acuosas diluidas; para retirar impurezas de soluciones acuosas, como en el jarabe de azúcar para mejorar la cristalización, en la tecnología de alimentos, para catalizadores, o simplemente para secar solventes no polares.

El *proceso de intercambio con catión sodio* es el que se emplea en forma más amplia para el ablandamiento del agua.[7] Durante el proceso de ablandamiento, los iones de calcio y magnesio son eliminados del agua dura por intercambio catiónico con

[4]*Soc. Chem. Ind. London Chem. Eng. Group Proc.* **54** 1-6T (1935); Arden, *Water Purification by Ion Exchange*, Plenum, New York, 1968.

[5]*McGraw-Hill Encyclopedia of Science and Technology*, vol. 14, McGraw-Hill, New York, 1977, p. 457.

[6]ECT, 3d ed., vol. 13, 1981, p. 678; Walton, Ion Exchange, *Anal. Chem.* **42** (5) 86 (1970)

[7]Gold and Calmon, *Ion Exchange, Present Status, Needs and Trends*, AIChE Symp. Ser.

los iones de sodio. Cuando la resina intercambiadora ha quitado los iones de calcio y magnesio prácticamente al límite de su capacidad, se regenera la resina a su forma de sodio con una solución de sal en el intervalo 6 a 8 de pH. La capacidad de intercambio de las resinas de poliestireno es de 650 kg/m cuando se regeneran con 250 g de sal por kilogramo de dureza eliminada. Los intercambiadores catiónicos del ciclo de sodio o del hidrógeno para el tratamiento de agua son, por lo general, del tipo de resina sintética de estireno-divinilbenceno sulfonado. Este tipo es excepcionalmente estable a temperaturas elevadas (hasta de 150 °C) y en todo el amplio intervalo de pH, desde 0 hasta 14. Además, es un tipo muy resistente a las condiciones de oxidación. La capacidad total de intercambio es de hasta 925 kg de $CaCO_3$ por metro cúbico en un intercambiador con un ciclo de hidrógeno y arriba de 810 kg de Ca CO_3 por metro cúbico con un ciclo de sodio. Las capacidades en la práctica de operación común no son tan elevadas.

El símbolo R representa el radical del intercambiador catiónico en las siguientes reacciones para el ablandamiento:

$$\left.\begin{matrix}Ca\\Mg\end{matrix}\right]\left\{\begin{matrix}(HCO_3)_2\\SO_4\\Cl_2\end{matrix}\right. + 2NaR \rightarrow \left.\begin{matrix}Ca\\Mg\end{matrix}\right] R_2 + Na_2\left\{\begin{matrix}(HCO_3)_2\\SO_4\\Cl_2\end{matrix}\right.$$

Calcio y/o magnesio	Bicarbonato, sulfato y/o cloruro	Intercambiador catiónico de sodio	Intercambiador catiónico de calcio y/o magnesio	Sodio: Bicarbonato, sulfato y/o cloruro
(soluble)		(insoluble)	(insoluble)	(soluble)

Cuando se agota la habilidad del echo de intercambiador catiónico para producir agua completamente blanda, la unidad de ablandamiento se pone temporalmente fuera de servicio; se le hace un lavado inverso para limpiar y reclasificar hidráulicamente las partículas de resina en el lecho; se le regenera con una solución de sal común (cloruro de sodio), la cual elimina el calcio y el magnesio en forma de sus cloruros solubles y simultáneamente vuelve al intercambiador catiónico a su forma sodio; se le enjuaga para que quede libre de estos subproductos solubles y del exceso de sal; y se le regresa al servicio ya listo para ablandar otro volumen igual de agua dura. Las reacciones de regeneración pueden indicarse como mediante el empleo de la sal (o H_2SO_4 en un ciclo de hidrógeno):

$$\left.\begin{matrix}Ca\\Mg\end{matrix}\right] R_2 + 2NaCl \rightarrow 2NaR + \left.\begin{matrix}Ca\\Mg\end{matrix}\right] Cl_2$$

Intercambiador de calcio y/o magnesio	Cloruro de sodio	Intercambiador catiónico de sodio	Cloruro de calcio y/o magnesio
(insoluble)	(soluble)	(insoluble)	(soluble)

El equipo para el proceso, mostrado en la figura. 3.2, es un tanque cerrado, grande y cilíndrico, en el que la zeolita está soportada en grava clasificada. El agua por ablandar puede fluir hacia abajo, a lo largo del tanque. Entre los aparatos auxiliares se cuenta con tanques de almacenamiento de sal y de salmuera. El lavado y la regeneración pueden llevarse a cabo en forma automática o manual. Estos ablandadores se instalan en las líneas de agua y es necesario operarlos mediante cualquier presión de agua. Ya que el lecho del intercambiador ejerce también una acción filtrante, cualquier sedimento de agua o de sal debe ser eliminado por un *retrolavado eficiente*. Este paso suspende y reclasifica hidráulicamente el lecho de resina. El agua proveniente de un tratamiento con intercambiadores iónicos tienen, por lo general, un nivel de dureza inferior a 1 ppm, expresada como carbonato de calcio. En los casos en que se encuentre un agua muy dura, con dureza de bicarbonato, es deseable tratar el agua primeramente por el proceso de la cal, seguido por el intercambio catiónico.[8] El proceso de la cal reduce los sólidos disueltos al *precipitar* el carbonato de calcio e hidróxido de magnesio del agua, mientras que la resina catiónica intercambia iones de calcio y de magnesio por iones de sodio. La gran ventaja de estos ablandadores es su conveniencia y el hecho de que proporcionan agua de muy baja dureza residual sin que se les dé atención o ajuste hasta que se necesita regeneración, aun cuando el agua cruda varíe en dureza de un día a otro.

El *proceso de intercambio catiónico con hidrógeno* se parece mucho al procedimiento con catión de sodio, excepto en que las resinas intercambiadoras contienen un

[8]Krisher, Raw Water Treatment in the CPI, *Chem. Eng.* 85 (19) 79 (1978).

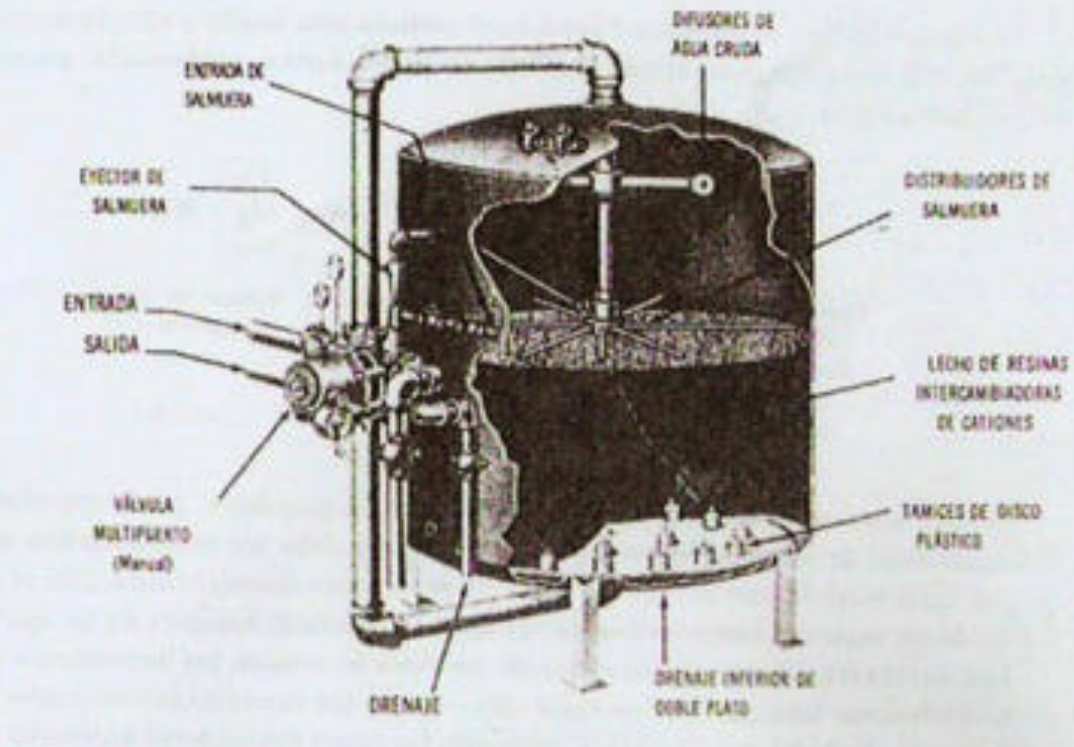


Fig. 3.2 Ablandador de agua automático, con intercambiador catiónico de sodio. *(Permutit Co.)*

ion hidrógeno intercambiable y en que pueden emplearse para eliminar todos los cationes. El símbolo R representa el radical complejo para el intercambiador de catión hidrógeno en las siguientes reacciones *para intercambios con bicarbonatos:*

$$\left.\begin{matrix}Ca\\Mg\\Na_2\end{matrix}\right\}(HCO_3)_2 + 2HR \rightarrow \left.\begin{matrix}Ca\\Mg\\Na_2\end{matrix}\right\}R_2 + 2H_2O + 2CO_2$$

Calcio, magnesio y/o sodio } Bicarbonato	Intercambiador catiónico de hidrógeno	Intercambiador catiónico de calcio, magnesio y/o sodio	Agua	Dióxido de carbono
(soluble)	(insoluble)	(insoluble)		(soluble)

Las reacciones con *sulfato* y *cloruros*, cuando se emplea el símbolo R para representar el radical orgánico del intercambiador, pueden indicarse como sigue:

$$\left.\begin{matrix}Ca\\Mg\\Na_2\end{matrix}\right\}\left\{\begin{matrix}SO_4\\Cl_2\end{matrix}\right. + 2HR \rightarrow \left.\begin{matrix}Ca\\Mg\\Na_2\end{matrix}\right\}R_2 + H_2\left\{\begin{matrix}SO_4\\Cl_2\end{matrix}\right.$$

Calcio, magnesio y/o sodio	Sulfato y/o cloruro	Intercambiador catiónico de hidrógeno	Intercambiador catiónico de calcio, magnesio y/o sodio	Ácido sulfúrico y/o clorhídrico
(soluble)		(insoluble)	(insoluble)	(soluble)

La *regeneración con ácido sulfúrico* es el método más usado y el más económico entre los métodos de regeneración. Las reacciones, en forma condensada, pueden indicarse como sigue:

$$\left.\begin{matrix}Ca\\Mg\\Na_2\end{matrix}\right\}R_2 + H_2SO_4 \rightarrow 2HR + \left.\begin{matrix}Ca\\Mg\\Na_2\end{matrix}\right\}SO_4$$

Intercambiador catiónico de calcio, magnesio y/o sodio	Ácido sulfúrico	Intercambiador catiónico de hidrógeno	Sulfato de calcio, magnesio y/o sodio
(insoluble)	(soluble)	(insoluble)	(soluble)

El agua ácida no es deseable en la mayor parte de los propósitos, por lo que el efluente del tratamiento de intercambio con catión de hidrógeno debe ser neutralizado o mezclado con agua tratada con zeolita de sodio. Si se requiere desmineralización, se pasa a través de un material intercambiador de aniones, como se muestra en la figura 3.3.

Los *intercambiadores aniónicos* son de dos tipos de resinas, las fuertemente básicas o las débilmente básicas. Ambos tipos eliminan ácidos fuertemente ionizados, como sulfúrico, el clorhídrico o el nítrico, pero sólo los intercambiadores aniónicos fuertemente básicos eliminan tanto los ácidos débilmente ionizados, como el silícico y el car-

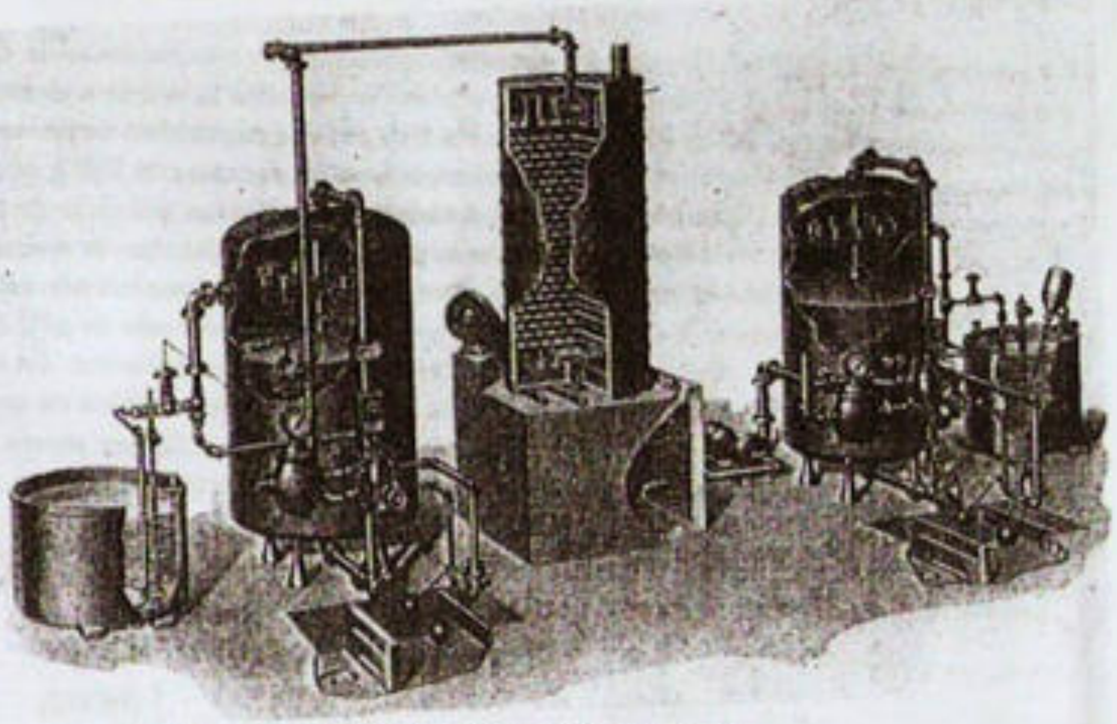


Fig. 3.3 Equipo de desmineralización de dos etapas. *(Permutit Co.)*

bónico. Las reacciones que siguen representan el intercambio aniónico de un ácido fuertemente ionizado, en donde R_4N representa el radical complejo de intercambio aniónico (algunas de las R pueden ser hidrógeno):

$$\underset{(soluble)}{H_2SO_4} + \underset{(insoluble)}{2R_4NOH} \rightarrow \underset{(insoluble)}{(R_4N)_2SO_4} + \underset{(soluble)}{2H_2O}$$

REGENERACIÓN

$$\underset{(insoluble)}{(R_4N)_2SO_4} + \underset{(soluble)}{2NaOH} \rightarrow \underset{(insoluble)}{2R_4NOH} + \underset{(soluble)}{Na_2SO}$$

Los intercambiadores aniónicos fuertemente básicos se regeneran con sosa cáustica; los intercambiadores aniónicos débilmente básicos pueden regenerarse con sosa cáustica, con carbonato de sodio y en ocasiones con hidróxido de amonio.

Procesos con cal-carbonato. Durante mucho tiempo ha sido importante el empleo de cal apagada y carbonato de sodio para eliminar la dureza del agua. Las aplicaciones modernas se han dividido en el proceso de cal en frío y el de cal-carbonato en calient Los iones de calcio en el agua dura son eliminados como $CaCO_3$, y los iones de magn sio como $Mg(OH)_2$. Las ecuaciones apropiadas para estas reacciones son:

PARA DUREZA DE CARBONATO

$$Ca(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow \underline{2CaCO_3} + 2H_2O$$

$$Mg(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow MgCO_3 + \underline{CaCO_3} + 2H_2O$$

Debido a que el $MgCO_3$ es regularmente soluble, se necesita agregar más cal, para causar:

$$MgCO_3 + Ca(OH)_2 \rightarrow \underline{Mg(OH)_2} + \underline{CaCO_3}$$

PARA DUREZA DE NO CARBONATO, DE SALES SOLUBLES DE CALCIO Y MAGNESIO

$$MgCl_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow \underline{Mg(OH)_2} + CaCl_2$$
$$CaCl_2 + Na_2CO_3 \rightarrow \underline{CaCO_3} + 2NaCl$$
$$CaSO_4 + Na_2CO_3 \rightarrow \underline{CaCO_3} + Na_2SO_4$$
$$MgSO_4 + Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 \rightarrow \underline{Mg(OH)_2} + \underline{CaCO_3} + Na_2SO_4$$

De estas reacciones resulta evidente que, para la dureza de carbonato, cada mol de bicarbonato de calcio requiere 1 mol de cal, mientras que para cada mol de bicarbonato de magnesio se necesitan 2 mol de cal. De la misma manera, para la dureza de no carbonato las sales de magnesio requieren más reactivo (1 mol de carbonato y 1 mol de cal), y las sales de calcio requieren solamente 1 mol de carbonato de sodio.

Las siguientes cantidades de materiales han sido calculadas para eliminar 100 ppm de dureza de 1000 m^3 de agua:

Dureza de bicarbonato de calcio (expresada como $CaCO_3$), 62.4 kg de cal.
Dureza de bicarbonato de magnesio (expresada como $CaCO_3$), 124.7 kg de cal.
Dureza no carbonato de calcio (expresada como $CaCO_3$), 103.1 kg de carbonato de sodio
Dureza no carbonato de magnesio (expresada como $CaCO_3$), 105.6 kg de carbonato de sodio, 62.4 kg de cal.

El proceso de *cal en frío* se emplea principalmente para ablandamiento parcial y de ordinario se emplea sólo la cal más barata como reactivo. Se puede reducir la dureza de calcio hasta 35 ppm si se da oportunidad adecuada para la precipitación. Este proceso de cal en frío es particularmente aplicable al ablandamiento parcial de las aguas municipales (Fig 3.4 y 3.5), al acondicionamiento de agua para enfriamiento, en donde la dureza de bicarbonato de calcio puede ser la que forma incrustaciones, y al procesamiento de ciertas aguas para plantas papeleras, donde el bicarbonato de calcio es molesto. La dureza de carbonato de magnesio puede retirarse en cualquier cantidad deseada; pero si se desea un bajo residuo, se necesitará un exceso de iones oxhidrilo para disminuir la solubilidad del hidróxido de magnesio. Para ayudar al proceso usualmente se añade un coagulante, sulfato de aluminio o sulfato férrico, para disminuir al mínimo el arrastre de partículas suspendidas y, en menor grado, para reducir los depósitos posteriores del efluente sobresaturado. En la actualidad, el empleo de polielectrólitos orgánicos reemplaza muchos de los enfoques tradicionales, en los que se emplean como ayuda coagulantes inorgánicos, pues estos últimos pueden resultar en arrastre de hierro y de aluminio, lo que a su vez puede causar problemas corriente abajo.

Un método exitoso para reducir la *sobresaturación* en el proceso de cal-carbonato en frío, consiste en agregar lodo previamente precipitado (Fig. 3.5). Cuando este ma-

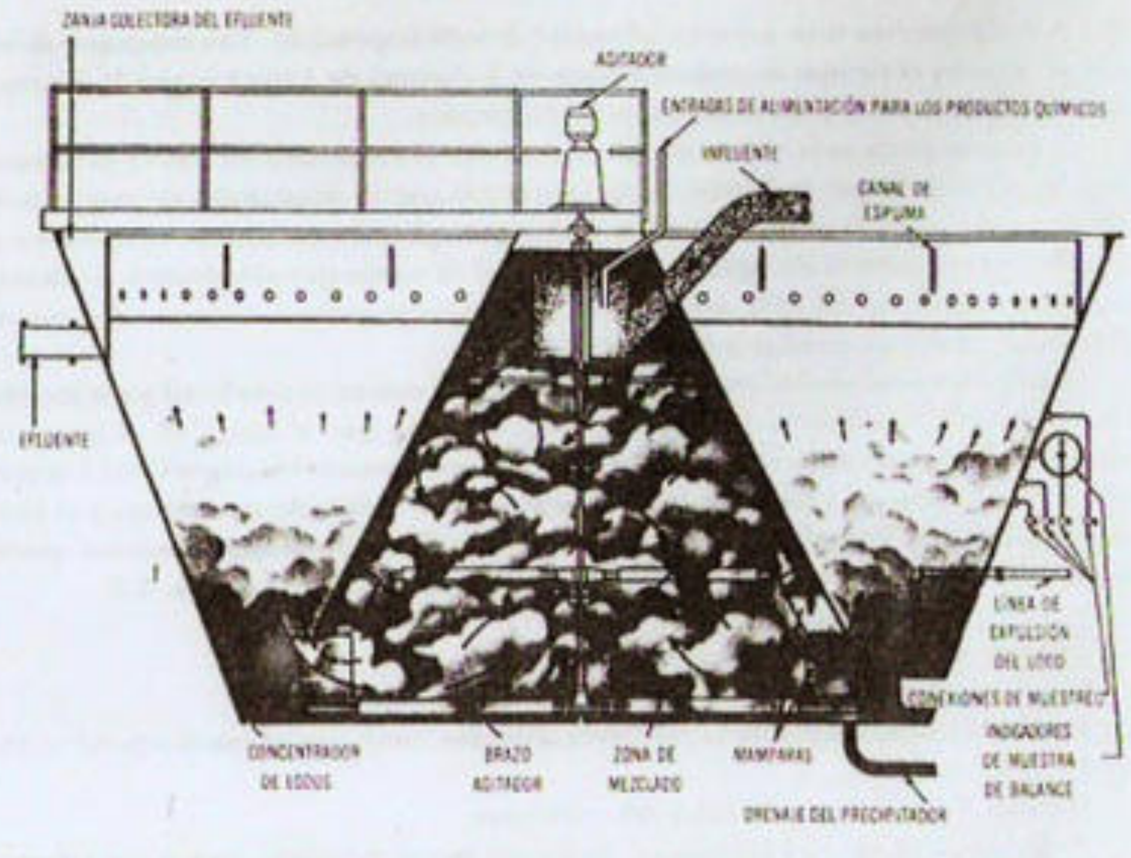


Fig. 3.4 Dibujo de un precipitador, en el que se muestra la formación del precipitado y la filtración hacia arriba, a través de una capa de lodo. *(Permutit Co.)*

terial es expuesto al agua cruda y a los productos químicos, las superficies parecidas a "semillas", aceleran la precipitación. El resultado es una reacción más rápida y más completa, con partículas más grandes, que se sedimentan fácilmente en el precipitado recién formado. El equipo para llevar a cabo este contacto, desarrollado por Infilco, Inc., se conoce como acelerador. El precipitador Permutit Spaulding[9] de dos compartimientos, uno para mezclar y agitar el agua cruda con los productos ablandadores y con el lodo previamente formado, y el otro, para sedimentar y filtrar el agua abland-

[9]Nordell, *Water Treatment for Industrial and Other Uses*, 2d ed., Reinhold, New York, 1961 p. 495.

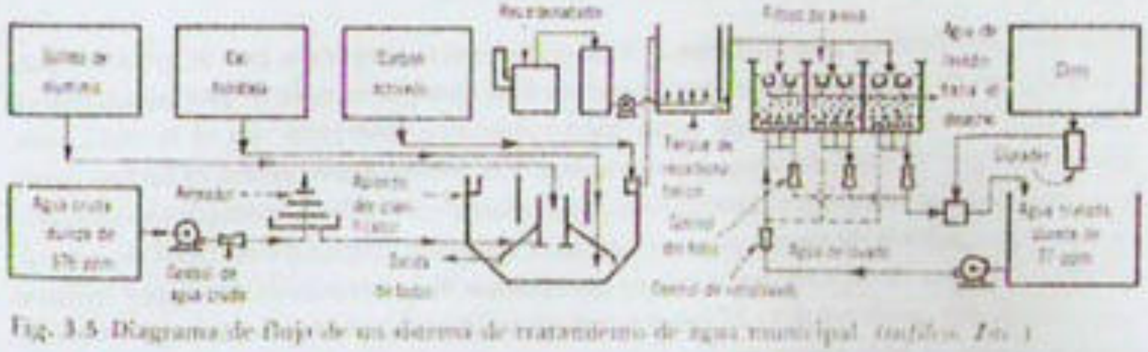


Fig. 3.5 Diagrama de flujo de un sistema de tratamiento de agua municipal. *(Infilco, Inc.)*

da a medida que ésta sube a través del manto de lodo suspendido. Las máquinas de este tipo reducen el tiempo de sedimentación de 4 a menos de 1 hora y, por lo general, causan ahorros en los productos químicos empleados.

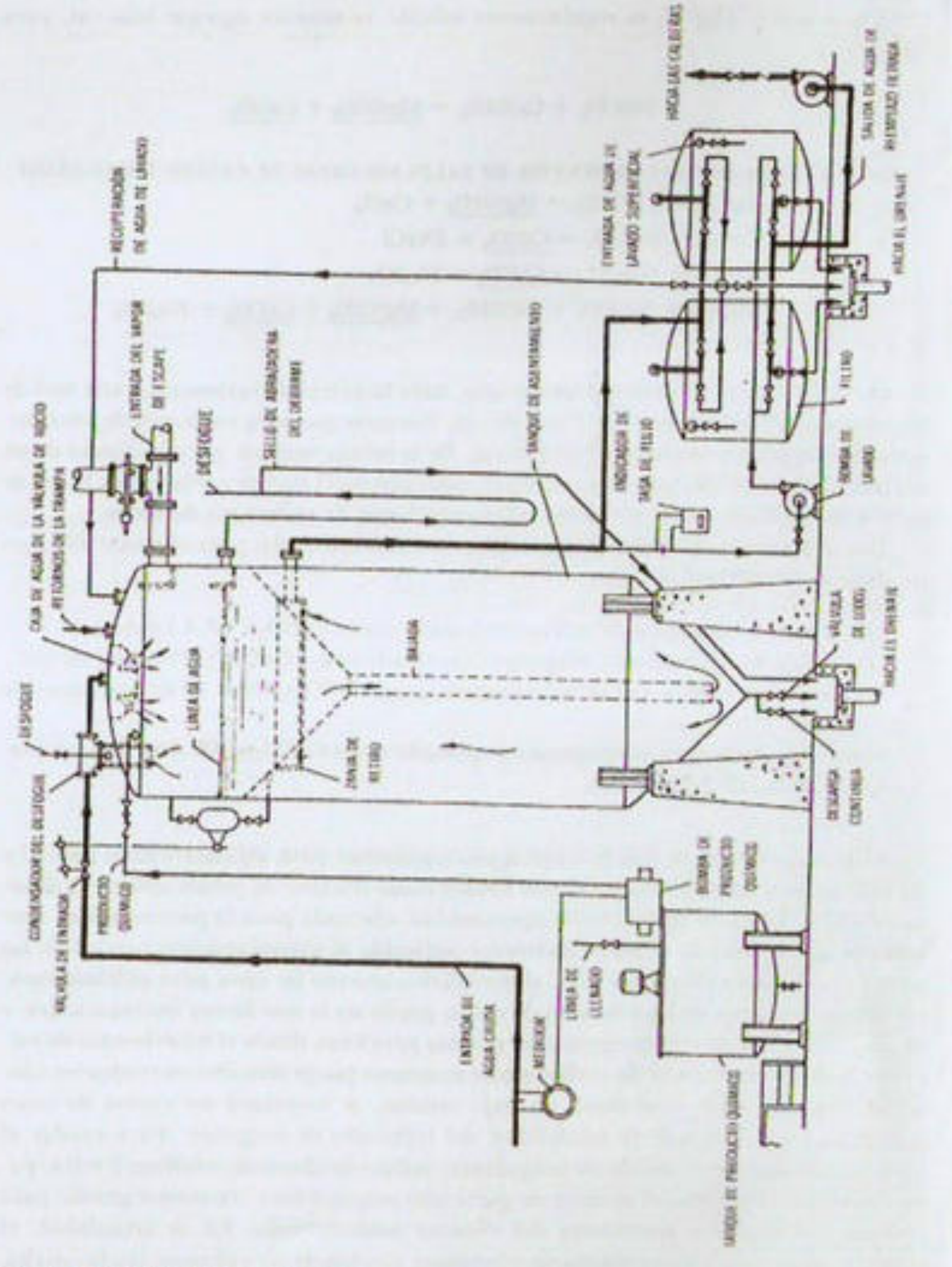
La característica más objetable del proceso de cal-carbonato en frío es el voluminoso lodo húmedo que se forma. Se ha observado que la disposición de este lodo es difícil y costosa. El Permutit Spiractor utiliza precipitación catalítica: esto reduce el volumen y el contenido de agua del lodo residual de modo que el volumen resultante representa alrededor del 12% del que se obtiene en los procesos convencionales, siendo el desecho resultante similar a la arena húmeda.

El *proceso de cal-carbonato en caliente* se emplea casi en su totalidad para acondicionar el agua de alimentación de las calderas. Puesto que se opera en el punto de ebullición del agua, las reacciones proceden más rápidamente, la coagulación y la precipitación se facilitan, y todos los gases disueltos, como el dióxido de carbono y el aire, son eliminados. El tratamiento de cal-carbonato en caliente para ablandamiento, puede constar de las siguiente secuencias coordinadas, como se ilustra en la figura. 3.6:

Análisis del agua cruda por el vapor de escape
Calentamiento del agua cruda por el vapor de escape
Mezclado y dosificación de la cal y del carbonato, conforme al resultado del análisis del agua cruda
Bombeo de la lechada de cal y del carbonato
Reacción de la cal y el carbonato, facilitada por el mezclado, con o sin calentamiento previo
Coagulación o liberación de la "sobresaturación" por varios métodos, como la agitación lenta o el contacto con "semillas" por la recirculación del lodo
Sedimentación o eliminación del precipitado, con o sin filtración
Salida por bombeo del agua ablandada
Lavado periódico para eliminar el lodo del fondo cónico del tanque (y de los filtros clasificadores)

Si las reacciones químicas incluidas pudieran completarse, la dureza del agua se reduciría hasta las solubilidades teóricas del carbonato de calcio y del hidróxido de magnesio. Esto dejaría una dureza aproximada de 20 a 25 ppm en agua pura, y un pH menor, de entre 10 y 11, propio del proceso de cal-carbonato. El nuevo desarrollo consiste en el uso de resinas intercambiadoras de iones para obtener un ablandamiento más completo del efluente de un proceso de cal en caliente. Esto es necesario, en particular, cuando se van a alimentar calderas de alta presión.

Acondicionamiento con fosfatos. Varios fosfatos se emplean, por lo general, junto con alguno de los procedimientos descritos. Este proceso se aplica, por una parte en el acondicionamiento interno de agua para calderas y, por otra, en el acondicionamiento del agua de enfriamiento y de proceso. Los ortofosfatos, como el fosfato trisódico, y los fosfatos complejos, como el hexametafosfato de sodio, se emplean conjuntamente en las calderas de vapor para evitar que cualquier pequeña cantidad de ion calcio llegue al agua de la caldera a través del sistema de pretratamiento o por infiltración a través del condensador. El hexametafosfato de sodio presenta ventajas en los lugares en donde el agua tiene tendencia



Para producir 1000 m^3/día de agua de 77 ppm se requiere de:

Agua cruda (376 ppm)	1018 m^3	Cloro	0.82 kg
Cal hidratada	353 kg	Electricidad	98 MJ
Sulfato de aluminio	18 kg	Mano de obra directa	8.7 Trabajo + h
Carbón activado	0.82 kg		

Fig. 3.6

a que reduce este exceso de alcalinidad al convertirse en ortofosfato ácido en la calde- ra. El tratamiento umbral de las aguas de enfriamiento y de proceso, con algunas par- tes por millón de hexametafosfato de sodio, depende de otras propiedades de este fos- fato complejo. Cuando se añade a un agua que normalmente depositaría una incrus- tación de carbonato de calcio al hacerse más alcalina o cuando se calienta, ésta inhibe la precipitación. El hexametafosfato de sodio se usa mucho también para hacer mínima la corrosión y picadura del hierro por el agua, en sistemas de enfriamiento con circulación, en los sistemas de distribución del agua en una planta y en los sistemas municipales.[10]

Eliminación de sílice. La sílice no se elimina mediante los intercambiadores ca- tiónicos en forma hidrógeno, ni por el intercambio con zeolista de sodio, sólo se quita parcialmente por medio de los procesos cal-carbonato en frío o en caliente. Puede constituir una impureza sumamente indeseable, ya que puede formar incrustaciones tenaces. La sílice se elimina del agua de alimentación utilizando cal dolomítica o mag- nesia activada en el ablandador. Si se lleva a cabo una coagulación y un asentamiento preliminar por la aplicación de un coagulante férrico se retira algo de sílice. Estos pro- cedimientos son especialmente apropiados cuando es elevada la concentración de sílice en el agua de reemplazo. La sílice disuelta no se elimina por completo al aplicar estos métodos, pero sí disminuye su concentración hasta un punto tal que un purgado ade- cuado elimina el peligro de incrustación en una caldera. Comúnmente el método más empleado para producir agua con sólo una traza de sílice es la desmineralización.

Desaereación. Frecuentemente, es necesario desaerear el agua para acondicionarla de modo adecuado para emplearla en calderas industriales, aunque esto es innecesario para las aguas municipales. El oxígeno disuelto acelera la corrosión mediante un gran nú- mero de reacciones,[11] dependiendo de las condiciones. Lo que sigue es un típico resu- men de una fase importante de la corrosión del hierro por el agua, acelerada por el oxígeno, bajo condiciones alcalinas o neutras. El hierro, en contacto con el agua, ejer- ce cierta presión en la solución y establece la media reacción anódica:

$$Fe(s) \rightarrow Fe^{2+}(aq) + 2e$$

Esta reacción cesa después de alcanzar un cierto potencial. Sin embargo, el oxígeno puede reaccionar con el agua para dar iones OH^- en el cátodo:

$$O_2(g) + 2H_2O(l) + 4e \rightarrow 4OH^-(aq)$$

El Fe^{2+} y los iones OH^- reaccionan, y los electrones son neutralizados por el flujo de corriente entre el ánodo y el cátodo adyacentes:

$$Fe^{2+}(aq) + 2OH^-(aq) \rightarrow Fe(OH)_2(s)$$

[10] Big, Glassy Phosphate in Water Treatment, *J. Am. Water Works Assoc.* 49 805-816 (1957); Bellow, Comparing Chemical Precipitation Methods for Water Treatment, *Chem. Eng.* 85 (5) 85 (1978), see Chap. 16, Phosphorus Industries.

[11] Para estudiar la corrosión de los metales en contacto con líquidos, véase Nordell, op. cit.

Las reacciones iniciales proceden entonces otra vez. Estas corrosión electroquímica puede ser resumida:

$$2Fe(s) + O_2(g) + 2H_2O(l) \rightarrow 2Fe(OH)_2(s)$$

Naturalmente, el agua y el aire pueden convertir el hidróxido ferroso en férrico. Cual- quier acción que detenga las secuencia precedentes detendrá la corrosión. Esto puede lograrse al retirar el oxígeno disuelto, polarizar el electrodo o utilizar inhibidores orgá- nicos, también por medio de sales protectoras. Estas últimas son cromatos, silicatos, fosfatos y álcalis, que probablemente actúan como inhibidores anódicos para formar una película sobre el área anódica o las áreas activas, interrumpiendo así la secuencia electroquímica. El agua ordinariamente saturada con aire a 10°C, contiene alrededor de 8 ml de oxígeno por litro. Al preparar agua de alimentación para calderas, se extrae el oxígeno al verte el agua o al derramarla en cascada sobre una serie de platos contenidos en un recipiente a presión. Durante el flujo descendente, el agua se lava con el vapor que asciende. Los calentadores cerrados para desaerear, de este tipo, que operan a aproximadamente 105°C, por lo general bajan el contenido de oxígeno di- suelto, hasta menos de 10^{-2} ppm. Cualquier traza permanente de oxígeno puede en- tonces ser combinada químicamente mediante el uso de un eliminador de oxígeno, co- mo el sulfito de sodio o el hidrato de hidrazina.

$$O_2 + 2Na_2SO_3 \rightarrow 2Na_2SO_4$$
$$O_2 + N_2H_4 \cdot H_2O \rightarrow 3H_2O + N_2$$

Es deseable esta desoxigenación completa para disminuir la corrosión en las calderas modernas, de temperatura y presión elevadas.

Desmineralización y desalación. Los sistemas de desmineralización se utilizan mucho, no sólo para el acondicionamiento de agua para calderas de alta presión, sino también para acondicionar agua para varios procesos y enjuagues. Los sistemas de in- tercambio iónico escogidos varían de acuerdo con 1) el volumen y composición de las aguas crudas, 2) los requerimientos de calidad del efluente para diferentes empleos, 3) los costos comparativos de capital y de operación. En breve, si no se requiere retirar la sílice, el sistema puede constar de una unidad de intercambio catiónico en forma hidrógeno y de una unidad de intercambiador aniónico débilmente básico, que a me- nudo van seguidas por un desgasificador para retirar, por aereación, la mayor parte del dióxido de carbono formado a partir de los dicarbonatos en el primer paso. Cuan- do se tiene que quitar la sílice, el sistema puede constar de una unidad de intercambio catiónico en forma hidrógeno y de una unidad de intercambiador aniónico fuertemen- te básico, generalmente con un desgasificador entre las unidades, como se muestra en la figura. 3.3 para eliminar el dióxido de carbono antes de la unidad de intercam- biador aniónico fuertemente básico. Para los empleos en que se requiere la más alta calidad de efluente, lo anterior puede ser seguido por una unidad o unidades "refina- doras" secundarias, que constan ya sea de 1) una unidad de intercambio catiónico en forma hidrógeno y una unidad de intercambiador aniónico fuertemente básico, o bien de 2) una unidad que contenga un lecho íntimamente mezclado de un intercambiador catiónico en forma hidrógeno y un intercambiador aniónico fuertemente básico.

El otro proceso único para eliminar todos los iones del agua es la *destilación*. Tanto el agua destilada, como la desionizada, deben transportarse en depósitos de acero inoxidable o vidrio para evitar que el agua pura pueda corroer las líneas de transporte. El estaño en bloque se ha empleado para este propósito desde hace muchos años, pero tiene la desventaja de ser muy blando. Las tuberías de aluminio y de cloruro de polivinilo vaciado han resultado sustitutos razonablemente satisfactorios para la conducción de agua "pura". Algunas veces se emplean también el polietileno, el polipropileno y los policarbonatos.

La desalación o desalinización se aplica comúnmente a cualquier proceso utilizado para efectuar una desmineralización 1) parcial o 2) completa, de agua sumamente salina, como el agua de mar (35 000 ppm sales disueltas) o las aguas salobre. El proceso 1 se aplica para disminuir el contenido salino a un grado tal que el agua sea adecuada para fines potables (de preferencia 500 ppm de sales o menos) y para otros usos generales. El proceso 2 se aplica sobre todo en la producción de agua adecuada para la alimentación de calderas de alta presión, así como para otros usos industriales. Los procesos de desmineralización por intercambio iónico descrito en este capítulo no son aplicables a la desalación de aguas de alta salinidad; para tal motivo deben aplicarse otros procesos.

Los métodos principales en la práctica general en Estados Unidos son la electrodiálisis y la ósmosis inversa. Se han usado muchos otros métodos, incluso la evaporación instantánea de pasos múltiples, la evaporación en tubo vertical, la compresión de vapor y la compresión de vapor congelado al vacío. El alto costo del calor ha contribuido al cambio actual de plantas térmicas a las de ósmosis inversa. Sin embargo, a nivel mundial las plantas térmicas constituyen el 80% del total.[12]

El costo común de la desalación por ósmosis inversa es 20 a 30% más bajo que el de las unidades térmicas. Los fabricantes de diferentes procesos térmicos tratan de mejorar sus estimaciones económicas. En uno de los procesos más nuevos se combina la evaporación en tubo vertical y la compresión de vapor, para aumentar así la relación de rendimiento (PR) de 21 a 42.[13] La relación de rendimiento está dada por los kilogramos de producto, por kilogramo de vapor de calentamiento o, en el caso de un proceso por ósmosis inversa, por una relación de rendimiento equivalente. El proceso común de evaporación instantánea de pasos múltiples tiene una PR máxima de 14, y la ósmosis inversa de 24.

Muchos países del Medio Oriente se encuentran hoy muy activos en la instalación de equipos de desalación. La Oficina de Investigación y Tecnología del Agua de Estados Unidos, ha estimado que la capacidad instalada total era de 2×10^6 m^3/día en 1978 y que será de 20×10^6 m^3/día para el año 2000. Todos los tipos de procesos se

[12]Water Desalination Gets Another Look, *Chem. Eng. News* **58** (5) 26 (1980); Desalting Takes Off, *Chem. Eng.* **85** (6) 41 (1978); Barduhn, The Status of Freeze-Desalination, *Chem. Eng. Prog.* **71** (11) 80 (1975); Wagner and Finnegan, Select a Seawater-Desalting Process, *Chem. Eng.* **90** (3) 71 (1983).

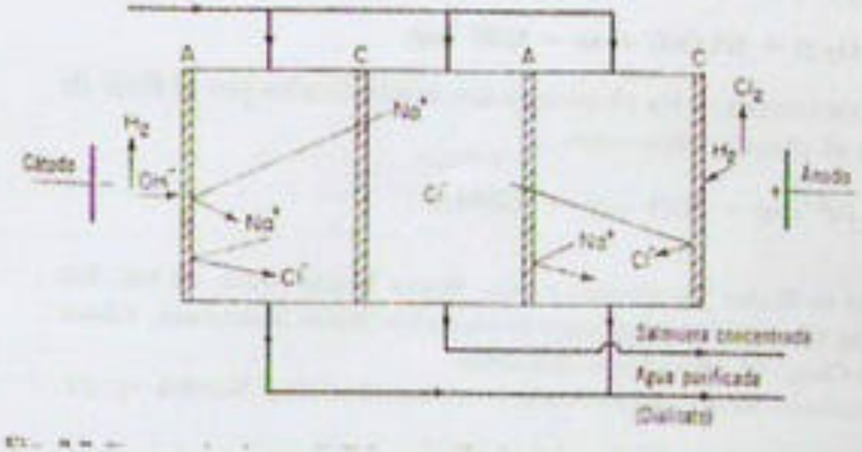
[13]Channabasappa, Status of Reverse Osmosis Desalination Technology, *Desalination* **17** 31 (1975); Why Is Rotunda Still an RO Success? *Water Wastes Eng.* **17** (7) 21 (1980); Hughes and Emmermann, VTE/VC for Sea Water, *Chem. Eng. Prog.* **77** (7) 72 (1981).

encuentran actualmente en operación, pero las nuevas plantas que ahora se construyen son en su mayoría, unidades de ósmosis inversa.

La planta desaladora más grande del mundo se está construyendo cerca de Yuma, Ariz., en respuesta al tratado entre Estados Unidos y México, en el que se requiere que el contenido de sal de Río Colorado, cuando entre en México, no tenga más de 115 mg/L (ppm), sobre la salinidad promedio del agua encima de la Presa Imperial, más lejana, corriente arriba. El tratado especifica también que Estados Unidos entregará a México 17.3×10^8 m^3 de agua por año. El Río Colorado, en la Presa Imperial, se aprovecha para irrigar el Valle del Río Gila en Arizona, y cuando esta agua es drenada de retorno al río, puede contener hasta 3200 ppm de sólidos totales disueltos. Esta agua que entra eleva la salinidad del río hasta 1500 ppm, pon lo que no es útil para la agricultura.

Esta planta desaladora será una unidad de ósmosis inversa y ha sido diseñada para una capacidad de 360 000 m^3/día de agua con un contenido de sólidos disueltos no mayor de 283 ppm. Esta agua se mezclará con agua cruda para añadir 14.8×10^6 m^3/año al Río Colorado cuando entre en México, permitiendo así a Estados Unidos cumplir sus obligaciones especificadas en el tratado.

En el electrodiálisis (ED) se utilizan membranas intercambiadoras de iones en un campo eléctrico y su operación depende de que, cuando se hace pasar una corriente eléctrica directa a través de agua salina en una serie de membranas intercambiadoras de cationes y de aniones, colocadas alternadamente y próximas unas de otras, los cationes pasan a través de las membranas intercambiadoras de cationes y los aniones a través de las que intercambian aniones; lo que resulta en una disminución de la salinidad en un espacio y en un aumento de salinidad en el siguiente, y así sucesivamente a través del conjunto (Fig. 3.7). El agua de salinidad incrementada puede desecharse, y la de salinidad disminuida puede recircularse a través del conjunto o pasarse a través de una serie de conjuntos de celdas. Este proceso no produce agua completamente desmineraliza pero reduce la salinidad de las aguas salubres para adecuarlas con fines potables y usos generales. La eliminación de iones puede variar entre 20 y 60% por conjunto. En un nuevo refinamiento de este proceso, la polaridad de los electrodos se invierte periódicamente y, en forma simultánea, las corrientes de producto y de desecho se intercambian. Según los diseñadores, este sistema evita la formación de incrusta-



ciones de carbonato y de sulfato de calcio. En la isla de Corfu, Grecia, hay una gran instalación y está en construcción una planta para Wrightsville, N.C.

En la ósmosis inversa (RO), se utiliza la aplicación de presión superior a la presión osmótica, para forzar el paso del agua pura a través de una membrana semipermeable, desde la solución de salmuera concentrada. Esto es lo opuesto del proceso común de ósmosis en el que el agua fluye a través de una membrana, desde la solución de menor concentración hacia la de mayor concentración. La RO se ha hecho factible debido al desarrollo de membranas especiales. Éstas son de dos tipos: haces de capilares muy finos y hojas enrolladas en espiral. El material de la membrana puede ser acetato de celulosa (que es el preferido para aguas salubres) o poliamidas (el preferido para agua de mar).

Purificación. Generalmente es necesario tratar los abastecimientos de aguas municipales para producir agua potable y segura.[14] Antes de que se extendiera el tratamiento de las aguas municipales, el agua contaminada causaba epidemias, particularmente de fiebre tifoidea. Para que un abastecimiento de agua municipal sea seguro es requisito que esté libre de microorganismos patógenos y de sólidos en suspensión. También es deseable, aunque no necesario, que el agua sea blanda y no tenga sabor ni olor objetables.

La coagulación y filtración a través de arena o carbón duro, seguidas de oxidación por aereación, son generalmente suficientes para retirar la materia orgánica. Este tratamiento también elimina algunos de los microorganismos. Como en general se considera necesaria una disminución mayor a fin de producir agua segura o potable, un tratamiento con cloro es lo indicado. Mediante la forma anterior se consumen grandes cantidades de agua para proteger la salud de la nación. También se emplean cloramina, ozono y dióxido de cloro. La cloramina se produce por la aplicación de amoniaco en agua clorada:

$$2NH_3 + Cl_2 \rightarrow NH_2Cl + NH_4Cl$$

En ciertos casos, esto produce un agua con mejor sabor, pero la cloramina es un compuesto desinfectante menos seguro que el cloro.

En la figura 3.5 se muestra un diagrama de flujo para una planta de tratamiento de aguas municipales, en la cual se realizan tanto la purificación como el ablandamiento. El agua cruda es aereada para eliminar el hierro, el olor y el sabor; se ablanda parcialmente con cal y el precipitado se coagula y filtra. Se puede agregar cloro para destruir los organismos patógenos y puede emplearse carbón activado para quitar olores y mejorar el sabor.

Las técnicas analíticas modernas permiten la detección de cantidades minúsculas de contaminantes orgánicos de cuya existencia no se había sospechado antes. Éstos pa-

[14] Water Treatment Activates Carbon Expansion, *Chem. Week* **127** (8) 32 (1980); Steel and McGhee, *Water Supply and Sewerage*, McGraw-Hill New York, 1979; Legan, Ultraviolet Light Takes on CPI Role, *Chem. Eng.* **89** (2) 95 (1982); Miller, Your Drinking Water, *CHEMTECH* **12** (8) 456 (1982).

recen ser compuestos orgánicos clorados, mutagénicos, y sus cantidades pueden reducirse por cloración del agua después de la filtración o de la coagulación y sedimentación, que es cuando el contenido de productos orgánicos es más bajo. El carbón activado y las resinas son útiles para eliminar los productos orgánicos y el ozono, el dióxido de cloro o la cloramina, pueden utilizarse en vez del cloro para eliminar los organismos patógenos y disminuir la cantidad de compuestos orgánicos que serían clorados. Otro método para reducir el nivel de productos mutagénicos consiste en la descloración con sulfitos, seguida por la recloración del agua con cloramina.

Más de 1300 municipios han adoptado el ablandamiento como parte del tratamiento de aguas, pero el público todavía no se ha dado cuenta de las ventajas económicas de este proceso. Tan sólo los ahorros en jabón resultan, con frecuencia, más que suficientes para pagar el precio, aunque estos ahorros se han reducido mucho al reemplazar el jabón por detergentes sintéticos para lavado. Por lo tanto, las otras ventajas del agua blanda resultan gratuitas para el usuario.

PROTECCIÓN AMBIENTAL

Cada año, la protección del ambiente requiere más atención por parte de los ingenieros químicos. Los factores ambientales afectan a casi todos los sectores de la industria de procesos químicos, así como a la industria y a los negocios en general. Los gastos para el control de la contaminación en 1981 y los planeados para el periodo 1982-1985 se muestran en la tabla 3.2.

Los gastos comunes e importantes para el control de la contaminación en Estados Unidos reflejan la intervención del gobierno federal mediante leyes estrictas. Estas leyes son aplicadas por la Environmental Protection Agency (EPA). Las leyes federales contra la contaminación del agua fueron promulgadas en 1948, 1956, 1961, 1965, 1966 y 1970, pero estaban particularmente dedicadas a ayudar a los estados para el establecimieto de limitaciones de aguas interestatales. El programa inicial, con carácter nacional, que cubría todas las corrientes navegables fue publicado en 1972 y se conoce como el *Water Pollution Control Acts of 1972*. Dicha ley establecía lineamientos para los efluentes, tanto para los de la industria privada como para los de las plantas de tratamiento de aguas negras municipales, a nivel nacional. Además, la ley establecía la ambiciosa meta de prohibir la descarga de cualquier tipo de contaminante dentro de las aguas de Estados Unidos durante 1985. Un punto focal de la ley de 1972 es el *National Pollutant Discharge Elimination System* (NPDES), que reglamenta las fuentes puntales de contaminación del agua. La ley establece que se requiere una licencia del NPDES para la descarga de cualquier tipo de contaminante. Una licencia no perdona la contaminación, sino más bien controla el tipo y cantidad de efluente de cada fuente. Las fechas fijadas para reducir la cantidad de descarga, de acuerdo con la meta de cero descarga, se arreglan con el receptor de la licencia, el que está legalmente obligado a obedecer las condiciones bajo la amenaza de una posible sanción inflexible.

La legislación federal sobre el control de la contaminación del aire en Estados Unidos siguió un patrón semejante a la de la promulgada para el agua. Fue en 1955 cuando se promulgó la primera ley federal, como *1955 Air Pollution Act*. Esta ley estipulaba que el Servicio de Salud Pública debía efectuar investigaciones sobre los efectos de

Tabla 1.2 Gastos de control de la contaminación en la IPQ (millones de dólares)

Industria	1982, Planeado			% Cambio, 1981-82			Promedio anual planeado 1983-85		
	Aire	Agua	Desechos sólidos	Aire	Agua	Desechos sólidos	Aire	Agua	Desechos sólidos
Productos químicos	510	622	183	112.5	31.5	−2.1	575	701	200
Pulpa y papel	228	193	19	24.6	36.9	175.0	311	250	28
Hule	33	61	35	26.9	125.9	230.6	41	78	41
Petróleo	607	660	63	−7.0	2.5	8.6	541	938	62
Metales no ferrosos	126	75	51	5.9	2.7	21.4	176	101	70
Piedra, arcilla y vidrio	59	51	6	−35.9	−7.3	−40.0	80	52	6
Total de las industria de procesos químicos	1563	1662	355	19.0	17.6	14.1	1724	2118	407
Total de manufacturas	2416	2646	837	7.3	14.3	25.1	2776	3205	980
Todos los negocios en Estados Unidos	4828	4093	1616	1.3	15.5	28.5	4978	4781	1814

FUENTE: *Chem. Eng.* **89** (14) 61 (1982)

la contaminación del aire; que debía darse alguna asistencia técnica a los estados, así como brindar entrenamiento al personal en el área del control de la contaminación atmosférica. En 1963, la *Clean Air Act* proporcionó asistencia financiera federal, pero dejó el problema del control a los estados. En *1965, la Amended Clean Air* estableció las primeras normas federales para emisión de automóviles. En 1967 la *Air Quality Act,* cubrió los primeros requerimientos para las normas de aire ambiente, pero éstas debieron ser fijadas por cada estado. Finalmente, en 1970 el estatuto de 1967 fue enmendado para tener una legistación más fuerte, la que se ha conocido como *Clean Air Act*. Este estatuto consideraba:

1. Esfuerzos y fondos adicionales para investigación
2. Programas adicionales de subvenciones estatales y regionales
3. Normas nacionales de calidad del aire ambiental que debían ser fijadas por el gobierno federal
4. Señalamiento completo de las regiones de control de la calidad del aire
5. Implantación de planes para cumplir con las normas que sean fijadas según el inciso 3, anterior
6. Normas de funcionamiento para las fuentes estacionarias nuevas, fijadas por el gobierno federal
7. Normas nacionales de emisión para los contaminantes atmosféricos peligrosos

El estatuto de 1970 requería que la industria monitoreara los contaminantes del aire, mantuviera registros de las emisiones y los tuviera disponibles para los oficiales federales. También cubría las normas de emisión para automóviles, el desarrollo de vehículos de baja emisión y las normas de emisión de aviones. El 23 de diciembre de 1971, las primeras normas de funcionamiento para fuentes nuevas fueron aplicadas por la EPA. Estas normas cubrían cinco tipos de fuentes: generadores de vapor que consumían combustibles fósiles (de 265 × 10^3 MJ/h, de entrada o mayores), incineradores, plantas de ácido nítico, plantas de ácido sulfúrico y plantas de cemento portland. Periódicamente se agregan normas de este tipo para otras fuentes. En general, las normas son estrictas y se basan en la mejor tecnología de control disponible en el momento en el que se fijan. Estas normas se revisan con frecuencia. En 1977 se promulgaron enmiendas adicionales al *Clean Air Act* que reforzaron aún más el papel del gobierno en el control de la calidad del aire a través de Estados Unidos. Actualmente hay siete contaminantes del aire, llamados contaminantes de *criterios*, para los que la *Environmental Protection Agency* ha dictado reglamentaciones. Estos siete son: ozono, monóxido de carbono, hidrocarburos, dióxido de azufre, óxidos de nitrógeno, plomo y partículas.

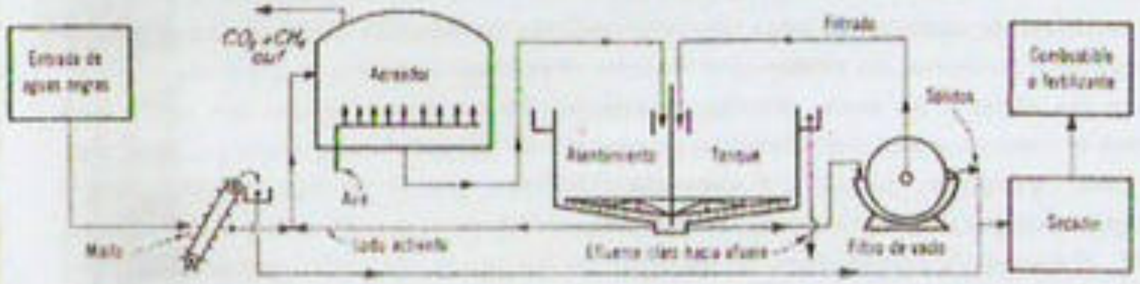
El Estatuto de 1977 exige que cada estado clasifique las áreas que ya están más limpias de lo que requiere la norma nacional de calidad del aire ambiente, y permite que haya un incremento permisible en la contaminación, siempre y cuando el aire siga cumpliendo con la norma de calidad de aire. La meta consiste en asegurar que el aire en las zonas de aire limpio no se deteriore de modo significativo al permitir cierto crecimiento industrial.

AGUAS MUNICIPALES DE DESECHO. La *disposición eficiente de las aguas negras* es importante para la salud de cualquier comunidad. En el pasado, el método fácil de

disposición consistía en diluir los desechos que eran arrojados en un cuerpo de agua que estuviera disponible, como un río o un lago, en donde el oxígeno ya presente destruiría con el tiempo los desechos orgánicos. Sin embargo, la dilución ya no se tolera aun en los lugares donde resulta satisfactoria.[15] Simplemente, no existe suficiente agua para poder diluir las grandes cantidades de desechos provenientes de nuestra creciente industrial. Los controladores de la contaminación pronto aplicarán también restricciones a los que arrojen, mar adentro, aguas negras mediante barcazas, o que arrojen sólidos de aguas negras, los cuales están mucho más concentrados, ya que provienen de las plantas de tratamiento. Las enmiendas *The Federal Water Polution Control Act Amendments* de 1972 requerían que para 1983 se aplicara la mejor tecnología operable para el tratamiento de los desechos, y que para 1985 se alcanzara la meta de descarga cero.

Las impurezas en cierta agua negra específica o, en otras palabras, la cantidad de tratamiento requerida, se mide, por lo general , según una de las dos siguientes bases: 1) la cantidad de sólidos, lo cual no necesita explicación y 2) la demanda bioquímica de oxígeno (DBO), que es la cantidad de oxígeno molecular requerida por una población microbiana para estabilizar la materia orgánica biodegradable. Los métodos actuales de tratamiento primario o físico, tratamiento secundario o biológico y tratamiento terciario. El tratamiento primario en una planta primaria sencilla se diseña para eliminar entre 30 y 60% de los sólidos suspendidos en el agua negra, así como para reducir la DBO en una cantidad semejante. Por lo común, el efluente es clorado, para destruir bacterias y virus. En la planta primaria se criba el influente para permitir el paso de sólidos no mayores de entre 2.5 y 5 cm. Entonces, el tratamiento primario elimina los sólidos "sedimentables". Las partículas finas pueden ser aglomeradas para aumentar su tamaño y permitir su sedimentación, y éstas son retiradas entonces mediante sedimentación. El proceso total se conoce como clarificación (véase Fig. 3.8). Se agregan además

[15]Othmer, The Water Pollution Control Act: Reaching toward Zero Discharge, *Mech. Eng.* **96** (9) 32 (1973); Chronology for Clean Water, *Chem. Week* **130** (13) 28 (1982).



Datos técnicos promedio

Aire requerido	2.6 a 14.3 m³ por metro cúbico de aguas negras
Retención en el tanque de aereación	4 a 6 h
Retención en el tanque de asentamiento	1½ a 2 h
Retorno de lodos al aereador	10 a 15% del total

Fig. 3.8 Disposición de aguas negras por lodos activados

coagulantes para ayudar en estas operaciones. Los aditivos químicos incluyen sales inorgánicas, generalmente de hierro o de aluminio (sulfato férrico o sulfato de aluminio con cal) los que, en condiciones alcalinas, forman flóculos coloidales hidratados de sus hidróxidos. También se utilizan polielectrólitros (polímeros orgánicos).

El tratamiento primario solo se considera inadecuado en la actualidad, ya que deja muchas de las partículas finas, así como toda la materia en solución. Con el tratamiento secundario, la materia orgánica disuelta es oxidada para reducir la DBO entre 85 a 90%. Esto imita la conversión natural, llevada a cabo por microorganismos animales que se alimentan de esa materia. Se forman gases y queda una masa mucho más pequeña de sólidos. La oxidación bioquímica puede acelerarse en el tratamiento secundario, por medio de un filtro percolador o de un sistema de lodos activados, como se muestra en la figura 3.8. Los lodos activados constituyen uno de los métodos más efectivos para eliminar de un agua negra las sustancias suspendidas y las disueltas. Los lodos activados contienen microorganismos aeróbicos que digieren aguas negras crudas. Parte de los lodos activados de las primeras corridas se introduce en el agua cruda y se le aplica aire, no en exceso, sino sólo la cantidad requerida. La disposición de los sólidos eliminados mediante cualquiera de estos procesos depende de las condiciones locales. En algunos casos son enterrados, incinerados o vendidos como fertilizantes, después de filtrarlos y secarlos. Los líquidos que quedan después de la eliminación de los sólidos, son generalmente clorados, para destruir los microorganismos dañinos, y después se descargan en las corrientes cercanas.

En años recientes, las compañías productoras de oxígeno han aplicado procesos avanzados que usan oxígeno, en vez de aire, para acelerar el tratamiento aeróbico de las aguas negras.[16] La Unión Carbide, con su Sistema UNOX, es muy activa en este campo. Este sistema consiste en una operación de etapas múltiples que utiliza el oxígeno de la más alta pureza en la primera etapa, en donde los requerimientos del lodo que se está tratando son los más elevados. El oxígeno se disuelve por medio de la aplicación de aereadores superficiales de baja velocidad o, en las instalaciones grandes, con una turbina de purga sumergida. En la figura 3.9 se muestra un sistema UNOX típico.

Otro sistema de oxigenación de aguas negras es el PROST,[17] que utiliza una digestión a presión con aire u oxígeno. Las aguas negras influentes se mezclan con aire, oxígeno o con una mezcla de los dos, en una bomba centrífuga, y se pasan a un reactor presurizado a presiones de entre 200 y 500 kPa. Puesto que el oxígeno se disuelve rápidamente en la bomba, ya está casi completamente disuelto cuando la mezcla llega al digestor a presión, y la oxidación se efectúa de una manera tan lenta que el digestor puede emplearse simultáneamente como clarificador para sedimentar el lodo. El líquido sale entonces por la parte superior con una reducción de DBO de entre 80 y 90% y casi con ausencia de turbiedad.

El oxígeno de alta pureza ofrece una ventaja económica básica sobre el aire, debido al gasto de energía. El volumen de oxígeno disuelto por unidad de energía eléctrica consumida es cuando menos 4 veces el del oxígeno en aire, pero la cantidad de energía que

[16]Fallwell, Oxygen Finding a Big Outlet in Treatment of Wastewater, *Chem. Eng. News* **52** (28) 7 (1974); Gross, The UNOX Process, *Chem. Eng. Prog.* **72** (10) 51 (1976).

[17]Othmer, Oxygenation of Aqueous Wastes, *Chem. Eng.* **84** (13) 117 (1977).

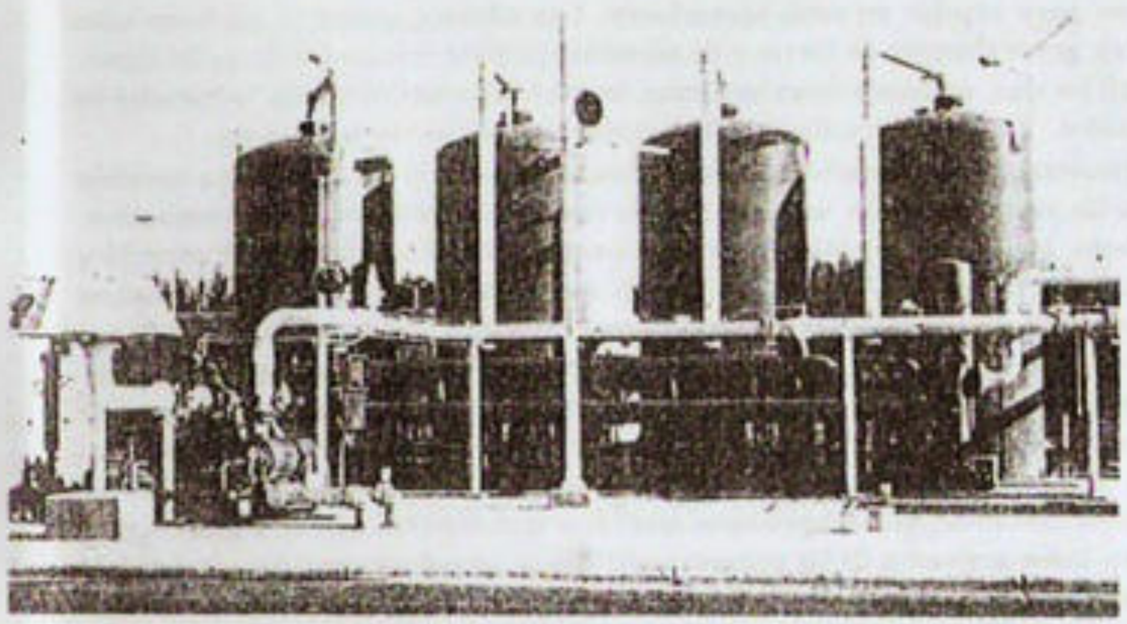


Fig. 3.9 Sistema UNOX en Morgantown, NC. El sistema es abastecido de oxígeno por una planta de oxígeno de 23.5 t día de adsorción de presión balanceada (PSA).

e requiere para separar el oxígeno del aire es relativamente baja. Los sistemas de oxigenación tienen otras ventajas relativas a los costos, de acuerdo con la capacidad de ratamiento. Con los sistemas de oxígeno el tamaño de la planta puede reducirse a la nitad, o hasta un tercio del tamaño de una planta que opere con aire. De la misma orma, hay menor velocidad de generación de lodo, y los nuevos sistemas se ajustan rápidamente a las súbitas sobrecargas de desechos, lo que es un problema frecuente en as plantas de tratamiento secundario. Otro beneficio lateral está en que los olores son virtualmente eliminados debido a que se emplean tanques de aereación cubiertos. En a tabla 3.3 se muestra la comparación entre el aire y el oxígeno para el tratamiento secundario.

Un nuevo avance en el tratamiento secundario consiste en el uso de lechos fluidizados, los que combinan las mejores características de los filtros percoladores y de los sistemas de lodos activados.[18] Este sistema consta de un biorreactor llenado parcialmente con arena. El agua de desecho que sube a través del fondo del reactor imparte movimiento a la arena y la "fluidifica". Esta arena expandida presenta una vasta superficie para soportar una población biológica. Al final la superficie de la arena queda cubierta con una biomasa firmemente ligada que entonces consume la materia de desecho en el agua residual. La concentración de la biomasa es mayor, como en un orden de magnitud, que los sistemas convencionales de lodos activados. Así, el volumen del biorreactor puede reducirse hasta ser sólo el 10% del de un reactor convencional.

Comparada con el proceso aeróbico común, la fermentación anaeróbica es un método biológico para eliminar la materia orgánica del agua de desecho, lo que ahorra energía. Este proceso tiene la ventaja de tratar aguas residuales con alto contenido de

[18]Barbara, Flood, and Jeris, Fluidized Beds Improve Treatment, Cut Costs, *Water Wastes Eng.* 17 (6) 35 (1980); Space Saving Wastewater Treatment, *Chem. Eng.* 86 (14) 47 (1979)

Tabla 3.3 Tratamiento de aguas negras con oxígeno, contra el tratamiento con aire

	Sistema UNOX	Sistema convencional de aire
Nivel de oxígeno disuelto en el licor mezclado, mg L	4-8	1-2
Tiempo de retención en la aereación (solamente flujo crudo), h	1-3	3-8
Concentración de SSLM*, mg L	4500-8000	1000-3000
Concentración de SSVLM†, mg L	3500-6000	900-2600
Carga orgánica volumétrica, kg DBO (día) (100 m^3)	240-400	50-100
Relación alimento biomasa, DBO SSVLM, p p	0.4-1.0	0.2-0.6
Relación del lado reciclado, reciblo alimentación, p p	0.2-0.5	0.3-1.0
Concentración del lodo reciclado, mg L	15 000-35 000	5 000-15 000
Índice de volumen de lodos (mohlman)	30-70	100-150
Producción de lodos, SSV DBO eliminado, p p	0.4-0.55	0.5-0.75

*Sólido suspendidos en el licor mezclado.

† Sólidos suspendidos volátiles en el licor mezclado.

FUENTE: Linde Division, Union Carbide Corp.

material orgánico (> 1000 mg L DBO) y de convertir más del 90% de la materia biodegradable en metano.[19]

Existe una combinación de tratamientos primario y secundario para las aguas municipales de desecho, en un proceso que utiliza un nuevo enfoque. El jacinto acuático, durante mucho tiempo considerado como maleza, parece prosperar en las aguas negras. Flota en la superficie y sus raíces absorben los materiales de desechos, incluso los materiales tóxicos y los metales pesados.[20] El proceso es eficiente y económico.

El tratamiento terciario de las aguas negras implica otros pasos de tratamiento, posteriores al secundario, usualmente para eliminar contaminantes sin DBO. Después del tratamiento secundario, el agua contiene todavía en solución compuestos de fósforo, nitrógeno y carbono, los cuales sirven como nutrientes para el crecimiento superabundante de algas y de otras plantas acuáticas. El enriquecimiento del agua con nutrientes se conoce como eutroficación (derivado de las palabras griegas *eu*, que significa "bien", y *trofein*, "nutrir"). Puesto que el fósforo, uno de los ingredientes principales requeridos para el crecimiento, es utilizado en los detergentes (véase Polifosfatos, Cap. 16), el exceso de crecimiento de las algas en las aguas naturales que reciben descargas de desechos domésticos generalmente se atribuyen al alto contenido de fósforo

[19]Obayashe, Anaerobic Treatment of High-Strength Wastes, *Chem. Eng. Prog.* 77 (4) 68 (1981).

[20]Middlebrooke and Reed, The Flowering of Wastewater Treatment, *Water Eng. Management* 128 (6) 51 (1981), Big Waste Treatment Job for Water Hyacinths, *Chem. Eng.* 88 (9) 34 (1981).

en el agua. Ya que no puede lograrse una eliminación completa del fósforo de los desechos domésticos, tan sólo por la limitación en el empleo de compuestos de fósforo en los detergentes, se ha trabajado considerablemente con el fin de mejorar los procesos para retirar fosfatos de las aguas municipales de desecho. Los tipos más comunes de tratamientos químicos consisten en la precipitación con cal o hidróxidos metálicos, como el de aluminio. Esto es más o menos entre 90 y 95% efectivo y el costo es inferior a $1.32 por 100 m^3. En ciertas condiciones, los microorganismos pueden absorber cantidades de fosfatos superiores a las correspondientes a sus necesidades normales, lo que se conoce como captación de lujo. Esta captación es reversible, ya que la descomposición de las células puede liberar el fosfato. Una planta de tratamiento, como la empleada en el Distrito de Columbia, tiene un proceso que elimina con rapidez el lodo del clarificador final y lo pasa a un despuntador de fósforo operado de la misma manera que un digestor anaeróbico. En el digestor se liberan aproximadamente dos tercios del fosfato en el lodo, y éste puede ser eliminado por medios químicos. Puede lograrse aproximadamente un 90% de eliminación del fósforo.

En 1980, más de 500 plantas en Estados Unidos y Canadá usaban métodos de tratamiento químico para retirar compuestos de fósforo y de nitrógeno.[21] En 1972, sólo había 10 plantas en operación.

AGUAS RESIDUALES EN LA INDUSTRIA. El problema de manejar de manera adecuada las aguas residuales industriales es más complejo y mucho más difícil que el de las aguas negras. Se han promulgado en Estados Unidos reglamentos federales, estatales y locales, cada vez más estrictos, que prohíben o limitan la contaminación de arroyos, lagos y ríos. *The Federal Water Pollution Control act de 1972*, marca las siguientes metas: 1o de julio de 1977, la utilización de la mejor tecnología de control practicable, disponible, en ese momento; 1o. de julio de 1983, la utilización de la mejor tecnología disponible, que pudiera lograrse económicamente; 1o. de julio de 1985, se elimina la descarga de contaminantes en las aguas nacionales. Se requieren estudios económicos y técnicos para determinar la manera menos costosa de cumplir con los requerimientos legales y de reducir los gastos, o de lograr una ganancia al recuperar materiales vendibles. Otros factores, como la reducción de los valores de los terrenos, el peligro para los habitantes, así como la destrucción de la vida silvestre, están también incluidos. La gran variedad de desechos químicos producidos en las fábricas de la nación, hace obligatorio el tratamiento específico en muchos casos. Algunas prácticas de tipo general se encuentran en operación en diversos campos. Una de ellas consiste en almacenar los desechos o confinarlos en lagunas. Esto puede servir para varios propósitos diferentes. En las fábricas donde se tengan desechos ácidos o básicos, se reduce el costo de neutralización. En las plantas que tienen aguas de desecho que contengan grandes cantidades de materia orgánica (p. ej., en algunas fábricas de papel) esto resulta en una disminución de la materia en suspensión y en una reducción de la materia en suspensión y en una reducción de la DBO. El empleo de agentes floculantes (el alumbre, $FeSo_4$) para elimi-

[21]Menar and Jenkins. *Environ. Sci. Technol.* 4 1115 (1970); Goldieri, Biological Phosphorus Removal, *Chem. Eng.* 86 (28) 34 (1979); Ockershausen, Chemically Treating Wastewater: An Update, *Water Sewage Works*, Reference No. R-51 (1980).

nar sólidos suspendidos, y la aereación para reducir la DBO, son también comu muchas industrias.

Un problema general de todas las industrias es la disposición de los desechos obtienen como resultado del tratamiento de ablandamiento del agua. Los lodos pueden arrojarse en lagunas y sedimentarse, o se pueden desaguar y calcina reutilizarlos. Este lodo también encuentra alguna aplicación en la absorción de de otros desechos. La salmuera aplicada en la regeneración de las plantas de inte bio iónico bien puede almacenarse y después verterse en los ríos, por dilución co da, cuando hay crecidas. Cuando la industria utiliza materias primas de comp naturaleza orgánica, puede aplicarse un proceso de lodos activados para tratar sechos. Este proceso puede adaptarse a desechos de enlatadoras, plantas empac de carne, plantas de procesamiento de leche, plantas extractoras de grasa y en a otros.

Muchos compuestos orgánicos son tóxicos, resistentes a la degradación natu requieren un manejo especial antes de que sean descargados con seguridad. Una ca para eliminar estos materiales tóxicos de las aguas residuales consiste en absor en carbón activado o en una resina polimérica porosa. Es frecuente que el mater gánico pueda quitarse de la resina por medio de un solvente adecuado, para d reciclarlo. El proceso ha resultado especialmente útil en el tratamiento de agua duales que contengan plaguicidas clorados.[22]

Los residuos de las curtidurías pueden tratarse por floculación y sedimentac filtración. Los desechos de las plantas cerveceras son tratados por medio de filtr coladores para reducir la DBO y retirar la mayor parte de los sólidos suspendido plantas papeleras tienen un serio problema, en especial el referente al tratamien los desechos de sulfitos (Cap. 33). El procesamiento de los desechos de las gr plantas químicas es extremadamente complejo debido a la divisidad de pro químicos fabricados. Por ejemplo, la Dow Chemical Co., en Midland, Mich. factura 400 productos químicos en 500 plantas de proceso y laboratorios, lo que un total de 757 000 m^3/día de aguas residuales. Se sigue la igualación de desech dos y básicos así como otras prácticas generales, pero muchos de los desechos son dos en la fuente, con la idea de recuperar materiales valiosos y subproductos. L dak asegura que la contaminación del río Genesee será limitada mediante el e de tanques de clarifloculación, de la filtración de lodos y de la disposición de las pero también emplea el intercambio iónico para regenerar el ácido fosfórico usa mo electrólito en el anodizado de hojas de aluminio. El tratamiento anaeróbico para un amplio cúmulo de desechos orgánicos y, como ganancia, produce un gas bustible rico en metano, que puede quemarse en plantas de energía.[23] En el miento de los residuos industriales se ha hecho hincapié en la recuperación de riales útiles. Los desechos de la fermentación (aguas sucias), después de ser evapo y secados, se venden como alimento para animales. El empleo de intercambi

[22]Fox, Removing Toxic Organics from Waste Water, *Chem. Eng. Prog.* 73 (5) 70 Holiday and Hardin, Activated Carbon Removes Pesticides from Wastewater, *Chem* 88 (6) 88 (1981).

[23]Anaerobic Treatment Cuts Costs, Generates Energy, *Chem. Week* 129 (6) 40 (198 License: Anaerobic Wastewater Process, *Chem. Eng. News* 59 (33) 38 (1981).

iónicos promete la recuperación de cromo y de otros metales de los procedimientos de galvanizado. El sulfato ferroso (véase **Recuperación del ácido sulfúrico de desecho**, en el Cap. 19) se obtiene hasta cierto punto de las operaciones de baño químico. El costo de la energía es también una consideración importante en cualquier método de disposición de desechos.[24]

En tiempos pasados, las corrientes de desechos o los lodos que contenían productos químicos peligrosos se vertían en pozos profundos, se arrojaban al océano o bien se almacenaban en rellenos. Todos estos métodos son objetables por una u otra razón, y en los nuevos reglamentos se exigen métodos alternativos de disposición.

La oxidación con aire húmedo es uno de estos métodos, y ofrece la oportunidad de recuperar productos químicos inorgánicos.[25] La oxidación se lleva a cabo en un medio acuoso a temperaturas que van desde 177 hasta 315°C. El agua residual precalentada se hace reaccionar con una cantidad estequiométrica de aire comprimido. El calor exotérmico de la reacción entre los componentes orgánicos y el oxígeno, aumenta la temperatura del reactor. Las temperaturas y los tiempos de oxidación pueden variar según el desecho que se va a tratar.

DESECHOS SÓLIDOS INDUSTRIALES. La mayor parte de los desechos sólidos se separan como lodo de los procesos o de las aguas residuales y deben ser tratados para hacerlos relativamente inocuos antes de disponer de ellos.[26] Los materiales peligrosos incluyen desde sales inorgánicas, compuestos orgánicos y hasta materiales radiactivos. Cada tipo de material puede requerir un tratamiento diferente. Por lo común, el lodo se desagua centrifugándolo, por filtración o por tratamiento térmico. La digestión aeróbica o anaeróbica puede eliminar algunos compuestos orgánicos de los procesos orgánicos, petroquímicos y papeleros, para reducir así la DBO del lodo resultante. Sin embargo, muchos compuestos inorgánicos y algunos materiales orgánicos deben fijarse químicamente. La neutralización de los ácidos o de las bases es un método obvio. La oxidación de muchos compuestos los puede convertir en productos inocuos, pero la toxicidad de muchos otros compuestos no los destruye con tanta rapidez. Otro método para inactivar los materiales peligrosos es enlazarlos a una matriz química que sea impermeable a la penetración del agua. La incineración en seco o en húmedo, tiene muchas variantes diseñadas para eliminar la toxicidad de los materiales de desecho.[27] La pirólisis[27a] (desintegración sin oxidación) parece prometedora, pero no ha sido exi-

[24]Fosberg et al., Selecting Energy-Efficient Wastewater Treatment Systems, *Chem. Eng. Prog.* **77** (10) 63 (1981); Prather and Gossom, Designing Wastewater Treatment Systems to Save Energy, *Chem. Eng. Prog.* **77** (10) 68 (1981).

[25]Wilhelmi and Knapp, Wet Air Oxidation, *Chem. Eng. Prog.* **75** (8) 46 (1979); Schaefer, *Hydrocarbon Process* **60** (10) 100 (1981).

[26]Okey, DiGregorio, and Kominek, Waste-Sludge Treatment in the CPI, *Chem. Eng.* **86** (3) 86 (1979).

[27]Evans, Sludge Treatment Process Offers Flexibility, Low Cost, *Chem. Eng.* **84** (26) 86 (1977); Harbold, How to Control Biological Waste-Treatment Processes, *Chem. Eng.* **83** (26) 57 (1976); Waste-Sludge Treatment in the CPI, *Chem. Eng.* **86** (3) 86 (1979).

[27a]Kaplan and Short, Second Chance for Pyrolysis, *Chem. Eng.* ...

tosa, ni técnica ni económicamente, cuando se aplica para disponer de basura o llantas.

Tanto los desechos radiactivos de alto como de bajo nivel, han causado problemas difíciles para su disposición. La vitrificación y granulación se emplean hoy para eliminar la necesidad de almacenar materiales radiactivos líquidos y, por lo tanto, la posibilidad de que el desecho se filtre a través de un recipiente deteriorado. Los rellenos y almacenamiento en formaciones geológicas profundas, han sido los métodos comunes de disposición. Sin embargo, las dudas de carácter ecológico aparecen y se realiza una intensa investigación para encontrar métodos adecuados y seguros para disponer de este tipo de desecho.[28]

Las bolsas de desechos desempeñan una función útil para encontrar clientes para los mismos. Por medio de estas bolsas se publican listas de desechos disponibles para reutilizarlos, así como de las compañías que buscan materiales de desechos en particular; la bolsa procede como intermediaria entre las dos partes. Las compañías de disposición de desechos se vuelven cada día más activas en el negocio de la disposición de desechos químicos. Resultan especialmente útiles para las compañías pequeñas, que no tienen instalaciones para almacenar sus propios desechos.[29]

CONTAMINACIÓN DEL AIRE. La contaminación del aire o contaminación atmosférica, es un problema agudo en Estados Unidos. Entre las muchas causas de la contaminación del aire se encuentran las operaciones industriales, los vehículos de transporte y la incineración de desperdicios y desechos realizada por los ciudadanos. Muchos materiales contaminantes pueden ser eliminados en el sitio de su producción, p. ej., en el tubo de escape de un automóvil, antes de que se forme el humo. Para esto, se han producido postquemadores catalíticos. Los sistemas catalíticos de escape se instalaron en los coches modelo 1975, en Estados Unidos, para cumplir con los exigentes lineamientos de emisión de la EPA para hidrocarburos y monóxido de carbono. El empleo de los sistemas catalíticos de escape requiere gasolina libre de plomo, de modo que el catalizador no sea envenenado por el plomo.

Los contaminantes del aire que emanan de los procesos químicos y de otras instalaciones industriales pueden ser gases, neblinas (partículas líquidas menores de 10μm de diámetro), partículas de rocío (partículas líquidas mayores de 10 μm), polvos, vahos o combinaciones de los anteriores. Los precipitadores electrostáticos se emplean mucho para recolectar polvo, junto con colectores de bolsas, ciclones y lavadores. Los eliminadores de neblina han sido desarrollados y aplicados extensamente en la industria de procesos químicos para la recolección de partículas líquidas.[30]

[28]Pigford, Geological Disposal of Radioactive Waste, *Chem. Eng. Prog.* **78** (3) 18 (1982); *Chem. Eng. Prog.* **72** (3) 43-62 (1976). Contains several articles on handling nuclear waste.

[29]Waste Disposal's Aggressive No. 1, *Chem. Week* **129** (7) 40 (1981); Waste Exchanges Grow in Number and Scope, *Chem. Eng.* **88** (14) 68 (1981); Corbett, Hazardous Waste Managers Are Cleaning Up, *Chem. Mark. Rep.* June 28, 1982, p. 16.

[30]Brink, *Mist Eliminators for Sulfuric Acid Plants, in Sulfur and SO_2 Developments*, Chemical Engineering Progress Technical Manual, AIChE ...

De los diversos contaminantes gaseosos que se desprenden de los procesos industriales, el dióxido de azufre es probable que sea el que haya recibido mayor atención. El dióxido de azufre ha sido descargado en la atmósfera en grandes cantidades por las plantas de energía que consumen carbón y petróleo que contienen azufre. Entre otras fuentes, se encuentran los procesos de tostación de minerales para la producción de plomo, cobre y zinc, así como las plantas de ácido sulfúrico (véase Cap. 19). De entre éstas, el problema de la industria de la energía eléctrica se ha estudiado con mayor extensión debido a la cantidad de dióxido de azufre que descarga. Para resolver el problema, un enfoque posible consiste en la desulfuración del combustible, antes de emplearlo en una caldera. Esto se ha empleado durante muchos años en la industria petrolera para producir aceite con bajo contenido de azufre; sin embargo, no se ha desarrollado, hasta la fecha, para la desulfuración del carbón a gran escala. Se han diseñado un cierto número de procesos de eliminación del dióxido de azufre contenido en los gases de la chimenea para calderas grandes. Entre los procesos químicos que se mejoran actualmente en Estados Unidos, están el lavado con una lechada de óxido de magnesio, el lavado con lechada de piedra caliza, la conversión catalítica de dióxido a trióxido de azufre, el lavado de tipo secador de rocío (en el que las lechadas se reducen a un polvo seco, producto del proceso), el lavado seco con nahcolita o con otros agentes alcalinos similares.[31] la reacción de SO_2 con sulfito de sodio para formar bisulfito de sodio a temperaturas relativamente bajas (proceso Wellman-Lord) y la absorción de SO_2 por una solución de citrato de sodio (proceso Flakt-Boliden).[32]

La eliminación de SO_2 y de los NO_x de los gases efluentes de la combustión del carbón y del petróleo se ha convertido en una cuestión ecológica muy importante.[33] Se han construido chimeneas cada vez más altas para descargar los contaminantes muy arriba en la atmósfera, de modo que no contaminen el aire circundante. Sin embargo, los gases nocivos son atrapados por los vientos dominantes y se convierten en ácidos nítrico y sulfúrico por contacto con la humedad del aire, para luego depositarse como "lluvia ácida", alejados de su fuente, quizá a cientos de millas. Esta lluvia ácida puede tener un pH hasta de 1.5, pero es frecuente que sea alrededor de 3.5. Su efecto en la vida vegetal y marina es desastroso y ciertamente no es deseable para los humanos. Los bosques se deterioran, en primer lugar, por la disminución de los microorganismos del suelo que fijan el nitrógeno. Los peces que habitan los lagos donde cae esta lluvia se atrofian o mueren. El costo por reducir las emisiones de azufre en un 3%, o en 10^6 t/año,[34] para los servicios eléctricos (que producen 65% de las emisiones de SO_2), se ha estimado en 2000 millones de dólares en 1981. Para reducir las emisiones entre 15 y 30% entre 6 y 10 × 10^6 t/año, costaría entre $5000 y $7000 millones. Al comparar lo anterior con estas cantidades, *The National Academy of Sciences* se estimado que el costo derivado del daño en el tercio Este de Estados Unidos era de 5000 millones de dólares en 1978.

[31] Slack, Flue Gas Desulfurization, *Chem. Eng. Prog.* **72** (8) 94 (1976); Utilities Scrub Out SO_x, *Chem. Eng.* **84** (11) 101 (1977); Shah, Dry Scrubbing of SO_2, *Chem. Eng. Prog.* **78** (6) 43 (1982).

[32] Leckner, Pearson, and Wood, The Wellman-Lord SO_2 Recovery Process, *Chem. Eng. Prog.* **78** (2) 65 (1982), Farrington and Bengtsson, Citrate Solution Absorbs SO_2, *Chem. Eng.* **87** (12) 88 (1980).

[33] *The Debate over Acid Precipitation*, Report by the Comptroller General of the United States, EMD-81-131, Sept. 11, 1981; *Acid Rain Information Book*, U.S. Dept. of Energy, May, 1981; Ember, Acid Pollutants, *Chem. Eng. News* **59** (37) 20 (1981), Bassel, Ball, and Meling, Cost for Control of SO_2 Emissions, *Chem. Eng. Prog.* **78** (6) 47 (1982)

[34] t = 1000 kg.

REFERENCIAS SELECTAS

Arceivala, S. J.: *Wastewater Treatment and Disposal*, Marcel Dekker, New York, 1981
Betz Handbook of Water Conditioning, 8th ed., Betz Laboratories, 1980.
Bonner, T. et al.: *Hazardous Waste Incineration Engineering*, Noyes, Park Ridge, N.J., 1981
Borachardt, J. A. et al.: *Sludge and Its Ultimate Disposal*, Ann Arbor Sci. Publ., Ann Arbor, 1981
Brand, D. C.: *Water Treatment: Industrial and Municipal*, Vantage, New York, 1976
Bridgewater, A. V. and C. J. Mumford: *Waste Recycling and Pollution Control Handbook*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1979.
Conway, R. A. and R. D. Ross: *Handbook of Industrial Waste Disposal*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1981.
Cooper, W. J. (ed.): *Chemistry in Water Reuse*, vol. 1, Ann Arbor Sci. Publ., Ann Arbor, 1981.
Culp, G. et al.: *Water Reuse and Recycling Technology*, Noyes, Park Ridge, N.J., 1980
DeRenzo, D. J.: *Biodegration Techniques for Industrial Organic Wastes*, Noyes, Park Ridge, N.J., 1980
Dolco, L. and H. Schiff: *The Ozone War*, Doubleday, Garden City, N.Y., 1978.
Eckenfelder, W. W., Jr.: *Principles of Water Quality Management*, CBI Publ. Co., Boston, Mass., 1980
Eckenfelder, W. W., Jr. and C. J. Santhanam: *Sludge Treatment*, Marcel Dekker, New York, 1981
Eckenfelder, W. W., Jr.: *Application of Adsorption to Wastewater Treatment*, Enviro, Nashville, Tenn., 1981.
Flank, W. H.: *Adsorption and Ion Exchange with Synthetic Zeolites*, ACS, Columbus, Ohio, 1980
Grady, C. L. and H. C. Lim: *Biological Wastewater Treatment: Theory and Applications*, Marcel Dekker, New York, 1981.
Green, J. H. and A. Kramer: *Food Processing Waste Management*, Avi Publ. Co., Westport, Conn., 1980.
Hackman, E. E., III: *Toxic Organic Chemicals—Destruction and Waste Treatment*, Noyes, Park Ridge, N.J., 1978.
James, R. W.: *Sewage Sludge Treatment and Disposal*, Noyes, Park Ridge, N.J., 1976
Jenkins, S. H. (ed.): *Water Pollution Research and Development*, 4 vols., Pergamon, Elmsford, N.Y., 1981.
Jones, J. L. et al.: *Thermal Conversion of Solid Wastes and Biomass*, ACS, Columbus, Ohio, 1980
Kemmer, F. N.: *The Nalco Water Handbook*, Nalco Chem. Co., 1980
Ketchum, B. K., D. R. Kester, and P. K. Park: *The Ocean Dumping of Industrial Wastes*, Plenum, New York, 1981
Krenkel, P. A. and V. Novotny: *Water Quality Management*, Academic, New York, 1980
Mallow, A.: *Hazardous Waste Regulations*: Van Nostrand Reinhold, New York, 1981
McCoy, J. W.: *The Chemical Treatment of Boiler Water*, Chem. Publ. Co., New York, 1981
Metry, A. A.: *Handbook of Hazardous Waste Management*, Technomic, Westport, Conn., 1980
Ouellette, R. P., J. A. King, and R. P. Cheremisinoff: *Electrotechnology*, vol. 1, *Wastewater Treatment and Separation Methods*, Ann Arbor Sci. Publ., Ann Arbor, 1978
Owen, W. F.: *Energy in Wastewater Treatment*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1982
Perrich, J.: *Activated Carbon Adsorption for Wastewater Treatment*, CRC, Boca Raton, Fla., 1981
Peirce, J. J. and P. A. Vesilind: *Hazardous Waste Management*, Ann Arbor Sci. Publ., Ann Arbor, 1981
Sourirajan, S.: *Reverse Osmosis and Synthetic Membranes*, National Research Council, Canada, 1977
Spiegler, K. S. and A. D. K. Laird: *Principles of Desalination*, 2d ed., Academic, New York, 1980
Staff of *Chem. Eng.*: *Industrial Wastewater and Solid Waste Engineering*, McGraw-Hill, New York, 1981
Sundstrom, D. W. and H. E. Klei: *Wastewater Treatment*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1980
Theodore, L. and A. J. Buonicore (eds.): *Air Pollution Control Equipment*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1982
Vernick, A. S.: *Handbook of Wastewater Treatment Processes*, Marcel Dekker, New York, 1981
Vesilund, P. A.: *Treatment and Disposal of Wastewater Sludges*, 2d ed., Ann Arbor Sci. Publ., Ann Arbor, 1980
Winkler, M. A.: *Biological Treatment of Waste-water*, Wiley, New York, 1981

Capítulo 4

Energía, combustibles, acondicionamiento de aire y refrigeración

Como regla general, un ingeniero químico no es lo suficientemente experimentado, como lo es un especialista, para diseñar en forma adecuada las plantas para producir energía, refrigeración o acondicionamiento de aire. Dado que la industria de procesos químicos consume, más de un tercio de la energía empleada por toda la industria manufacturera, los ingenieros químicos deberían estar compenetrados en los amplios aspectos técnicos de la producción y aplicación de la energía. También deberían estar preparados para trabajar con ingenieros expertos en energía, refrigeración y acondicionamiento de aire, con el propósito de lograr la coordinación adecuada en la producción de estas herramientas esenciales, así como en su empleo en los procesos químicos para obtener los costos más bajos de manufactura. Es frecuente que el costo de la energía, en particular si ésta va a emplearse electroquímicamente, sea el factor decisivo para elegir la ubicación de una fábrica. Las industrias de proceso que se encuentran bajo la dirección de ingenieros químicos son, en la mayoría de los casos, grandes consumidoras de vapor para evaporación, calentamiento y secado. En consecuencia, estas industrias necesitan grandes cantidades de vapor de baja presión. Sin embargo, ocasionalmente ciertas reacciones exotérmicas, como las del proceso de contacto para el ácido sulfúrico, pueden emplearse para generar vapor y electricidad para uso externo. Si una planta de energía de vapor va a ocuparse únicamente en la generación de energía electrónica, las turbinas funcionan para condensación; si por el contrario, se necesita electricidad y vapor de baja presión para calentamiento, resulta económico conducir directamente el vapor de alta presión desde la caldera, a través de turbinas que no condensen. De este modo las turbinas se utilizan como reductores de presión que producen energía y proporcionan vapor de escape de los motores primarios, para abastecer con vapor de baja presión el secado, la evaporación u otros usuarios de calor a través de toda la planta.

ENERGÍA

El aumento del consumo mundial de energía ha conducido a la búsqueda de nuevas fuentes de energía para el futuro, y esto se ha convertido en uno de los más importantes objetivos de la ciencia, la ingeniería y el gobierno.

Se estima que en 1850, el carbón, el petróleo y el gas suministraban el 5% de la energía mundial, y los músculos de los seres humanos y de los animales el 94%. En la ác- tualidad, el carbón, el petróleo, el gas y las fuentes nucleares aportan, aproximada- mente el 94%; la energía hidráulica suministra cerca del 1%, y los músculos de los se- res humanos y animales el restante 5%. De la cantidad total de carbón, petróleo y gas que se ha quemado para beneficio de los seres humanos hasta la fecha, fue quemado menos de 10% en todos los años que antecedieron a 1900, el 90% fue consumido en es- te siglo. Los seres humanos se han transformado en seres hambrientos de energía. El Almirante Hyman G. Rickover, de la Marina de Estados Unidos, ha expresado en for ma clara:

> Estados Unidos, con sólo el 5% de la población mundial, aprovecha un tercio de la energía total consumida en el mundo; esta proporción sería todavía mayor si no fuera porque empleamos la energía de manera más eficiente que en otros países. Todo estadounidense tiene a su disposición, cada año, una cantidad de energía equivalente a la que se puede ob- tener de 8 toneladas de carbón. Esto es igual a seis veces el consumo de energía por persona en el mundo... Un alto consumo de energía implica un alto estándar de vida. De ahí la enorme cantidad de energía de las máquinas alimentadas por combustibles, que convierten a cada uno de nosotros en amo de un ejército de esclavos mecánicos. La potencia muscular del hombre está tasada en 1/20 de caballo de fuerza, en forma constante. Las máquinas proporcionan a cada obrero industrial estadounidense, energía similar a la de 244 hombres; mientras que el equivalente de cuando menos 2000 hombres empujan cada auto- móvil que circula por las carreteras y cada familia se aprovisiona de 33 ayudantes domésti- cos. Un ingeniero de locomotora controla energía equivalente a la de 100 000 hombres; todo piloto de avión tipo jet, manipula la energía de un millón de hombres. En realidad, el esta- dounidense más humilde goza de los servicios de más siervos que los que alguna vez tu- vieron los nobles más ricos, y viven mejor que la mayoría de los reyes antiguos. Visto de ma- nera retrospectiva y a pesar de las guerras, las revoluciones y los desastres, los 100 años transcurridos bien pueden ser calificados como la "Época de Oro".

La mayor parte de la generación de energía implica la conversión de algún tipo de combustible, usualmente por combustión. La temperatura es la fuerza impulsora para la conversión de energía, por lo que es, en general, una variable importante. En la tabla 4.1 se indican las temperaturas aproximadas continuas que están asociadas con diversos procesos de conversión.

DEMANDAS PROYECTADAS DE ENERGÍA

Existen muchos grupos de analistas cuya función consiste en predecir cuáles serán las futuras demandas de energía. Uno de ellos es The National Petroleum Council, el cual inicialmente estimó que el consumo de energía en Estados Unidos, iba a ser incremen- tado en una tasa promedio de 4.2% por año, entre 1971 y 1985. Este valor resultó, de- masiado elevado. Balzhiser[1] revisó las predicciones hechas por varios grupos profe- sionales y demostró que, como resultado del cambio extraordinario e imprevisible de

[1]Balzhiser, U.S. Energy Prospects, *Chem. Eng.* 89 (2) 74 (1982).

Tabla 4.1 Fuentes de alta temperatura

Fuente	Temperatura continua, K	Aclaración sobre la temperatura
Quemador bunsen	1400	
Soplete	1900	
Reacción nuclear controlada	3000	Limitada por los materiales de construcción
Flama de oxiacetileno	3380	Flama química más caliente, de bajo costo y disponible
Combustión del polvo de aluminio en oxígeno puro.	3800-4400	Máximo teórico; presión de 0.1 y de MPa, respectivamente
Horno solar	4000	Máximo estimado
Combustión del subnitruro de carbono	5000-6000	Máximo estimado
Horno eléctrico de inducción	to 5000	Limitada por los materiales de construcción del crisol
Arco de plasma	2000-50,000	Depende del tipo de arco y de la corriente

FUENTE: *Ind. Eng. Chem.* 55 (1) 15 (1963).

los precios, causado por la Organización de Países Exportadores de Petróleo (OPEP así como por las restricciones del gobierno de Estados Unidos sobre el consumo d combustibles con alto contenido de azufre, dichas previsiones han perdido, en conside rable medida su importancia en este momento. Brown[2] también ha observado el fra caso de las estimaciones recientes y hace notar que las bruscas fluctuaciones de los pre cios tienen efecto sobre la demanda. En la figura 4.1, basada en varias fuentes, s muestra el consumo real de energía y se indican predicciones razonables para el futu ro. Debido a que la industria evoluciona en el aprovechamiento de la energía, esta predicciones deben considerarse con reserva. El hacer planes a futuro para la produc ción y el aprovechamiento de la energía se ha convertido en un asunto muy controvertido

[2]Brown, The U.S. Energy Outlook through the Year 2000, *Chem. Eng. Prog.* 77 (9) (1981).

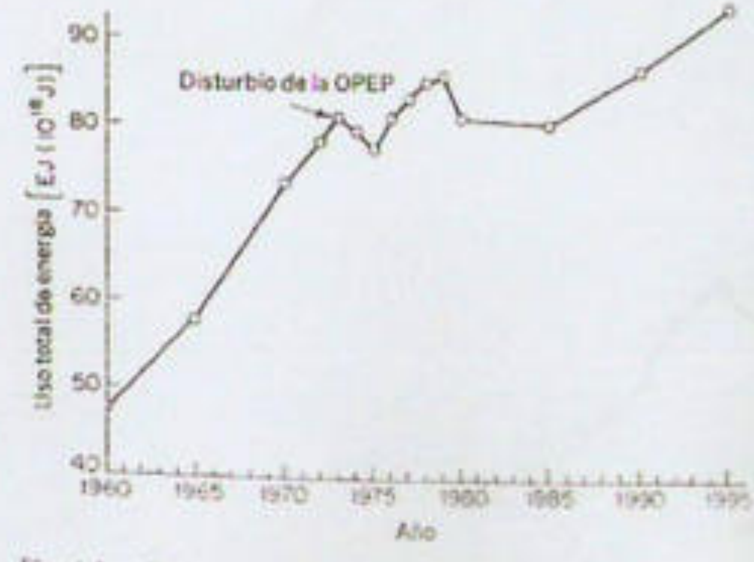


Fig 4.1 Consumo de energía en Estados Unidos

Conservación

La energía se había mantenido artificialmente barata en Estados Unidos hasta que el drástico aumento de los precios de la OPEP, así como el aumento en la relación entre el petróleo importado y el nacional, obligaron a que los precios en Estados Unidos se aproximaran a los niveles de los precios mundiales.

La calefacción, el transporte y la industria son los principales consumidores de energía. La industria ha respondido con rapidez a los gigantescos aumentos (de casi diez veces, entre 1973 y 1981) de los costos de energía, mediante la reducción de consumo cada año, mientras que el producto nacional bruto continuaba en aumento. En la figura 4.2 se muestra la interesante tendencia de aplicación industrial de la energía. El sistema de transporte ha respondido mucho menos a los precios, a pesar de que el resultado por emplear automóviles más pequeños y más eficientes y que consumen menos combustible apenas empieza a notarse. La calefacción residencial, así como la comercial, requerirá inversiones considerables de capital y de diseños innovadores para reducir sus demandas en forma marcada; esto tardará en llegar, aunque ya han aparecido algunas leves mejorías. La conservación en todos los niveles es absolutamente esencial, si se desea que los precios se mantengan a cualquier altura razonable.

Fuentes competitivas de energía

Los combustibles fósiles y la energía geotérmica, eólica, solar, de las mareas, humana, animal y nuclear, son todas competitivas en la medida en que las condiciones locales puedan determinar que una de ellas sea superior. La energía debe ser generada o recolectada en forma económica, para cualquier empleo en general. La tabla 4.2 intenta estimar los costos de 1982, relativos al carbón. Hay muchas formas alternativas de energía que son de poco interés, debido a las grandes inversiones que se requieren para obtener una utilidad lenta e irregular. Algunas son inconvenientes para los usuarios y no son seguras.

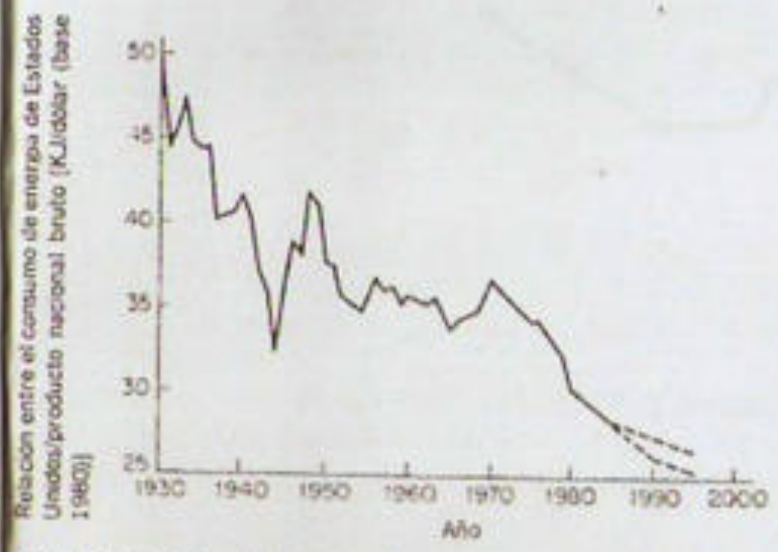


Fig. 4.2. Relación del consumo de energía contra el producto nacional bruto, en dólares de 1960.

Tabla 4.2 Costo de energía para uso doméstico y de transporte

Fuente de energía	Precio, $/GJ
Carbón bituminoso	4.3
Combustóleo	6.2
Petróleo crudo	6.2
Gas natural	4.5
Biomasa, combustión directa	1-3
Turba	1-3
Crudo sintético de las arenas de alquitrán	4.3
Gas productor	2-5
Biogas	2-12
Carbón de leña	5-13
Petróleo de esquistos	4.3-6.1
Etanol de biomasa	15.9-32.7
Metanol de biomasa	12.9-23.8
Aceites vegetales	24.8-59.5
Geotérmica	1.5-2
Solar, pasiva	1
Panel solar	1.6
Colector solar de placa plana (30 a 90° C)	5-20
Nuclear	5.5
Viento	Insuficientemente desarrollada para estimarla, dominada por los costos fijos de $200-$600 por kilowatt de capacidad instalada
Energía hidráulica	Varía ampliamente, generalmente es muy baja. Dominada por los costos fijos

COMBUSTIBLES FÓSILES

Los combustibles fósiles son sólidos, líquidos y gases. Los precios varían localmente según la abundancia y la competencia del mercado. La competencia es distorsionada por consideraciones ambientales y, en particular, por los reglamentos del gobierno. El precio anormalmente bajo del gas natural, reglamentado por el gobierno de Estados Unidos, ha permitido el empleo de este combustible fino, de combustión limpia, para usos en los que otros combustibles menos deseables como el carbón y el aceite residual, habrían sido igualmente adecuados. Se están haciendo grandes esfuerzos por encontrar en la actualidad mejores métodos de combustión para el carbón (la combustión en lecho fluidificado en presencia de caliza, lavadores de los gases de combustión y otros sistemas de control de contaminación), lo que resulta en una disminución de la contaminación atmosférica. Sin embargo, el deseo de reducir los óxidos de azufre en el aire, ha llevado a reglamentaciones que reducen el empleo de aceites residuales de alto contenido de azufre, así como el de los carbones del Este.

Combustibles sólidos

TURBA. Los depósitos de turba (materia orgánica húmeda, parcialmente descompuesta) se trabajan en otras partes del mundo, pero es poco probable que llegue

unidad de peso no es grande: los depósitos se encuentran, sobre todo, en áreas aisladas y los problemas de secado son grandes. Existen muchas aplicaciones para la turba en la horticultura.

LIGNITO.[3] El lignito es un combustible cuya composición se encuentra entre la de la turba y la del carbón. En Dakota del Sur hay depósitos grandes y accesibles, y existen depósitos importantes en otros estados. Las reservas estimadas son de 4.07×10^{11} t, lo que representa el 59% de la reserva actual de carbón bituminoso y 104% de la reserva del subbituminoso.[4,4a] Este material no se utiliza mucho en la actualidad, aunque se aprovecha en un proceso comercial de fabricación de aglomerado[5] para hacer barbacoa, pero tiene un gran valor potencial. Algunos lignitos contienen cantidades importantes de uranio.

CARBÓN. El carbón es el más importante de los combustibles sólidos. Su consumo en el mundo es alrededor de 4×10^9 t/año; en Estados Unidos se consumen 7×10^8 t/año. Existen suficientes reservas localizadas en Estados Unidos para satisfacer la demanda interna, cuando menos durante 200 años, según la tasa actual de consumo, pero la mayor parte del combustible es carbón de alto contenido de azufre, que causa considerable contaminación del aire. A menos que el carbón sea tratado antes, durante o después de ser quemado, para reducir las emisiones de azufre, no puede ser empleado en gran cantidad en los servicios de electricidad o para la calefacción doméstica. Los ingenieros químicos esperan que el racionamiento anual de petróleo (aproximadamente 3×10^8 t/año) pueda aliviarse mediante la conversión del carbón por licuefacción o gasificación comercial.[6] La dimensión de este proyecto es extremadamente grande, ya que requiere la instalación, a elevado costo, de una industria aproximadamente del tamaño de la industria petrolera actual. Sin embargo, puede hacerse. El gobierno de Estados Unidos sufraga varias pequeñas unidades de experimentación. En este caso "pequeño" se refiere a unidades mucho más grandes que la mayoría de las plantas químicas, pero pequeñas, sin embargo, por su relación con un trabajo enorme. África del Sur ha puesto en funcionamiento un negocio bien establecido de carbón a aceite (Sasol).

Los carbones se clasifican de acuerdo con sus propiedades como combustibles, en antracitas, bituminosos, subbituminosos y lignitos, con subdivisiones para cada tipo. La antracita fue un combustible doméstico valioso, debido a sus características de combustión limpia, pero actualmente se ha consumido en grandes cantidades. Las principales aplicaciones del carbón bituminoso se encuentra en la combustión, para producir energía y en la carbonización (Cap. 5) para elaborar coque, alquitrán, productos químicos del carbón y gas para hornos de coque. En la tabla 5.1 se compendian

[3]Mannon, Lignite Revival Takes Texas by Storm, *Chem. Eng.* **85** (7) 75 (1978); Parkinson, How to Get Water Out of Lignite, Wood, and Peat, *Chem. Eng.* **85** (7) 77 (1978).

[4]*Minerals Yearbook 1972*, Dept. of the Interior, 1974.

[4a] t = 1000 kg.

[5]*Chem. Eng.* **70** (15) 108 (1963).

[6]Worthy, Synfuels: Uncertain and Costly Fuel Option, *Chem. Eng. News* **57** (35) 20 (1979).

las diferentes áreas en las que el carbón constituye una materia prima de importancia y en las que se llevan a cabo avances de exploración. El carbón gasificado, como el metano, ya sea de bajo o alto poder calorífico, es muy promisorio como combustible del futuro y es esencialmente, no contaminante.[7]

El empleo del carbón pulverizado ha ido en aumento durante los años recientes, para alimentación por suspensión en las instalaciones de las plantas de energía, debido a la alta eficiencia térmica con la que puede ser quemado, a su bajo costo de operación, y de mantenimiento, y a su gran flexibilidad. Todos estos factores compensan ampliamente el mayor costo de la preparación del combustible. Al quemar carbón pulverizado, la ceniza muy fina sale de la caldera y es arrastrada junto con los gases de desecho, luego se separa de los gases de combustión por medio de un precipitador electrostático o por otro dispositivo. Ha sido utilizada en la elaboración de ladrillos, bloques de construcción y concreto. Muchas toneladas de ceniza fina han sido aglutinadas para producir un agregado de peso ligero. Normalmente, se le considera como un estorbo de poco valor.

COQUE. El coque es un combustible fino, pero resulta costoso para empleo industrial, excepto en la operación de los altos hornos, donde funciona como reactivo químico y como combustible. La producción del coque todavía corre paralela con la del hierro en bruto, aunque continúa decreciendo la cantidad de coque usada por tonelada de hierro. Otros combustibles sólidos, como la carbonilla de coque (polvo de coque, finamente triturado), la madera, el aserrín, el bagazo y la corteza curtiente se usan cuando se encuentran disponibles y son baratos, o cuando se consiguen como subproductos.

Combustibles líquidos

COMBUSTÓLEO. El único combustible líquido importante empleado para la generación de energía es el combustóleo. Es la fracción del petróleo crudo que no puede ser convertida por medio de refinación y en forma económica, en productos de alto precio. Está compuesto por una mezcla de residuos líquidos de los procesos de desintegración y de fracciones con un punto de ebullición adecuado, que se obtienen de la destilación del petróleo crudo. Los combustóleos se clasifican según sus propiedades (p. ej. punto de inflamación, punto de fluidez, porcentaje de agua y de sedimento, residuo de carbón, cenizas, temperaturas de destilación y viscosidad). Estas propiedades se determinan mediante pruebas normalizadas y desarrolladas bajo los auspicios de la American Society for Testing and Material, ASTM. El punto de inflamación indica en cierto grado, la seguridad en el manejo, pero relativamente no es importante para determinar el comportamiento del combustible durante la combustión en el quemador. Generalmente el equipo para quemar aceite registra eficiencias térmicas mayores (75%) que las calderas que queman carbón, y los costos de mano de obra son inferiores. El aceite contiene mucho más hidrógeno que el carbón. Este hidrógeno se quema para formar agua, la cual arrastra mucho calor hacia afuera de la chimenea.

[7]Whitaker, Coupling a Gasifier to a Combined-Cycle Plant, *EPRI J.* p. 22, April 1981.

debido al elevado contenido de calor latente del vapor. Las pérdidas en la chimenea son casi el doble de las que existen en la combustión del carbón.

OTROS COMBUSTIBLES LÍQUIDOS. Otros combustibles líquidos son el alquitrán, el aceite de alquitrán, la kerosina, el benzol[a] y el alcohol, los cuales se queman en mucho menor cantidad que el combustóleo. La gasolina se consume principalmente en motores de combustión interna.

La tabla 4.3 muestra el consumo mundial de energía y la distribución de combustible utilizados en el mundo. Estados Unidos consumió 28% de la producción mundial de energía durante 1978.

La tabla 4.4 muestra que, actualmente, Estados Unidos depende mucho del petróleo del Medio Oriente para complementar el consumo interno de derivados del petróleo. El embargo de 1973 a 1974 fue seguido por un gran aumento de los precios del petróleo. El efecto adverso de esta alza sin precedente y el actual problema sin resolver del saldo de pagos desfavorable con el Medio Oriente, aún deprime los negocios en Estados Unidos. El efecto de lo anterior sobre los países en proceso de desarrollo ha sido todavía más grave. Los recursos energéticos de Estados Unidos son considerables, pero el gobierno federal aún no ha formulado una política global sobre energéticos, a pesar de la publicación de una política franca, la dirección que debe tomarse para volver a ser autosuficientes en energía no se avisora todavía. Es bien sabido que no existe un abastecimiento sin término del petróleo llamado de bajo costo. La capacidad incrementada de producir petróleo crudo será más costosa, ya que gran parte de la capacidad de producción provendrá de mar adentro y de las regiones árticas, lo que implica costos más elevados en la exploración, producción, transporte y cumplimiento de las estrictas normas para el medio ambiente.

Se espera que la producción de petróleo crudo y de gas natural en Estados Unidos disminuya lentamente a largo plazo. A mediano plazo, algunos científicos opinan que

[a] El nombre común comercial para el benceno de grado técnico.

Tabla 4.3 Consumo mundial de energía, 1960-1979 (en toneladas métricas de equivalentes de carbón)

Región y energía	Consumo (10^6 t) 1960	1970	1975	1977	1978	1979
Estados Unidos	1447	2204	2284	2435	2452	2506
Europa Occidental	787	1303	1413	1492	1526	1576
Japón	96	315	354	383	381	431
Economías de planeación centralizada*	1254	1824	2347	2597	2725	2819
Resto del mundo	435	866	1131	1261	1311	1374
Total del mundo	4019	6512	7529	8168	8395	8706
Fuente de energía						
Combustibles sólidos	2049	2272	2397	2560	2612	2738
Combustibles líquidos	1293	2792	3348	3692	3768	3834
Gas natural	593	1293	1561	1666	1738	1846
Electricidad	85	155	223	250	277	288

*Incluye China, República Democrática de Corea, Mongolia, Vietnam, Angola, Bulgaria, Checoslovaquia, República Democrática Alemana, Hungría, Polonia, Rumania y la URSS.
FUENTE: Resumen Estadístico de Estados Unidos

Tabla 4.4 Comercio exterior de Estados Unidos en productos del petróleo, 1960-1980* (en PJ, 10^{15} J)

Año	Petróleo crudo: Importaciones	Exportaciones	Comercio neto	Productos del petróleo: Importaciones	Exportaciones	Comercio neto	Gas natural: Importaciones	Exportaciones	Comercio neto
1960	2 316	19.0	−2 297	1900	435	−1465	170	12.7	−157
1965	2 799	6.3	−2 793	2899	407	−2496	497	28.5	−468
1970	2 968	30.6	−2 938	4911	548	−4363	892	75.9	−816
1972	4 970	1.0	−4 968	5893	493	−5400	1100	84.4	−1020
1974	7 800	6.3	−7 793	6045	483	−5562	1039	82.3	−957
1976	11 855	17.9	−11 836	4677	477	−4200	1042	69.6	−972
1977	14 796	111.8	−14 684	4987	430	−4557	1094	59.1	−1035
1978	14 198	353.3	−13 844	4603	456	−4147	1050	55.9	−993
1979	14 583	524.2	−14 058	4333	533	−3800	1371	59.1	1312
1980	11 710	634.9	−11 075	3566	584	−2982	1087	59.1	−1028

*Calculado a partir de datos en el Resumen Estadístico de Estados Unidos, 102 ed., 1982.

todavía hay mucho por descubrir, mediante la búsqueda en nuevas áreas y a mayores profundidades. Ciertas técnicas superiores para recuperar petróleo de campos agotados y nuevos métodos científicos de prospección para el petróleo y el gas, coadyuvan a retardar la tendencia descendente. Las objeciones referentes a la purificación del medio ambiente y respecto al uso de combustibles con elevado contenido de azufre, así como la renuencia del público para aceptar la generación nuclear de energía, determinan que la toma de decisiones sea muy difícil.

Las reservas probadas de petróleo se han reducido en años recientes y la producción de crudo en Estados Unidos ha disminuido a una tasa alrededor de 3% anual. Incluso la apertura de grandes campos en Alaska no ha logrado hacer más lenta esta caída. Las estimaciones más optimistas, que han tomado en cuenta las nuevas técnicas de prospección y el incremento en la actividad de perforación, predicen declinaciones de cuando menos 1.5% por año. Se debe aceptar el hecho de que el petróleo es un recurso finito, no renovable y que se agotará posiblemente dentro del tiempo de vida de las personas que ya nacieron.

PETRÓLEO DE ESQUISTO.[9] El petróleo de esquisto tiene potencial para reemplazar algo de petróleo que hoy se consume, y Estados Unidos tiene grandes reservas. El petróleo de esquisto está enlazado químicamente y no puede extraerse en forma simple con solventes. The U.S. Geological Survey ha estimado las reservas de esquisto que pueden extraerse en 1.77×10^{11} t de petróleo, suficiente para satisfacer el consumo nacional, a la tasa actual, por varios siglos. Se han construido pequeñas plantas de petróleo de esquisto y ya se han planeado plantas de tamaño comercial, pero los problemas económicos, así como los técnicos, son formidables. Sólo cerca del 11% del peso del esquisto es petróleo, y este aceite llamado querógeno es, en cierta forma, de calidad inferior al del aceite de petróleo crudo común. Hasta que se construyan plantas que produzcan 14 000 t de aceite por día, el procesamiento de esquisto se acercará al tamaño de las refinerías de petróleo y en la actualidad no se proyectan plantas de ese tamaño. Por desgracia, la mayoría de los depósitos de petróleo de esquisto se encuentran en terrenos públicos o en regiones desérticas, alejadas de los mercados. El desarrollo[10] requiere inversiones de varios miles de millones de dólares, y los problemas ambientales de complejidad considerable acompañan a la disposición de los grandes volúmenes de esquisto gastado. No obstante, éste es un recurso que bien puede ser impulsado pronto.

ARENAS DE ALQUITRÁN. Estas arenas contienen hasta un 18% de betún pesado, alojando en una matriz de arena, sedimento y agua. Estas arenas contienen aceite ligero en menor proporción que el del esquisto, pero su recuperación es mucho más fácil. En general, la recuperación se realiza por medio de vapor. Se han localizado grandes depósitos que contienen hasta un 14% de betún, y ya se han estado tratando con propósitos comerciales. Se estima que las arenas de Athabasca (Canadá) contienen 4.53×10^{11} t de aceite recuperable. Esto es suficiente para abastecer la demanda total de energía de Estados Unidos durante 18 años, según la tasa de consumo de 1980. Tanto la extracción como la eliminación del betún (alquitrán) de modo que sea aceptable desde el punto de vista ambiental, en las condiciones del Ártico, demuestran ser difíciles y no muy redituables, pero son procedentes.

[9]Frumkin, Owens, and Sutherland, Alternate Routes for Refining Paraho Shale Oil, *Chem. Eng. Prog.* 75 (9) 64 (1979); Gerry, Combined Retorting Technique for Shale Oil, *Chem. Eng. Prog.* 75 (9) 72 (1979); Duir, Griswold, and Christolini, Oil Shale Retorting Technology, *Chem. Eng. Prog.* 79 (2) 45 (1983); Dougan, The BX in Situ Oil Shale Project, *Chem. Eng. Prog.* 75 (9) 81 (1979); Kaplan, Improved Routes for Making Jet Fuels from Shale Oil, *Chem. Eng.* 88 (26) 39 (1981); Taylot, Oil Shale Commercialization: The Risk and the Potential, *Chem. Eng.* 88 (18) 63 (1981).

[10]McIntyre, Giant Oil-Sands Plant Comes On-Stream, *Chem. Eng.* 85 (20) 123 (1978); Kohn, Oil Recovery Is Higher in New Tar-Sands Route, *Chem. Eng.* 87 (25) 37 (1980).

Combustibles gaseosos

GAS NATURAL Y GAS MANUFACTURADO. El gas natural y el gas manufacturado, se emplean como fuente de calor en las instalaciones domésticas e industriales. El gas de los altos hornos, como resultante de la fundición del hierro, es un ejemplo notable de gas subproducto que se emplea para calentar los hornos, con el gas sobrante quemado bajo las calderas para el calentamiento de los hornos de coque. Los gases combustibles son tratados en el capítulo 6, donde se presenta una tabulación de los poderes caloríficos, así como de otras propiedades. En Estados Unidos las reservas de petróleo y de gas no son inagotables. El costo que implica encontrar, procesar y abastecer petróleo y gas es probable que aumente considerablemente con el paso del tiempo. Los reglamentos del gobierno influyen en gran manera en el abastecimiento y utilización del gas natural. La derogación de los reglamentos alteraría completamente la situación.

Combustión

La mayoría de las plantas industriales modernas queman carbón en parrillas operadas con técnica mecánica, de alimentación o en forma pulverizada. Estos procedimientos modernos permiten que la relación aire/combustible se controle de manera apropiada, para asegurar así una combustión eficiente y reducir las pérdidas de calor a través de la chimenea y de la ceniza. Cuando se quema combustóleo, con frecuencia es necesario emplear calentadores para disminuir suficientemente la viscosidad del aceite, con el fin de tener una correcta operación en el quemador. El análisis del gas de combustión es valioso para el control de la combustión, ya que las proporciones de CO_2, CO y O_2 en el gas efluente es indicativo de una combustión incompleta o de un exceso de aire.

Cogeneración

Algunos procesos químicos, como los de la manufactura del ácido sulfúrico y del amoniaco, producen un exceso importante de calor del que generalmente se dispone como vapor de presión de media a alta. En la actualidad, la manufactura de la cerveza y del papel, así como la refinación del petróleo produce también exceso de vapor que se convierte en electricidad que se puede vender, o utilizar como energía térmica resi-

dual. Esto no es nuevo, pero el procedimiento se incrementa. Existen problemas para la recolección y utilización de diversas fuentes pequeñas,[11] pero también las eficiencias de las unidades pequeñas pueden ser bastante altas, y el Public Utilities Regulatory Policy Act de 1978, determina que la cogeneración sea muy atractiva desde el punto de vista económico. Estas fuentes se estimaron en un total de 6 GW con potencial para 12 GW en 1990.

GENERACIÓN DE ENERGÍA

El primer intento exitoso para generar vapor bajo presión en un recipiente cerrado se hizo alrededor de 1800. Desde entonces, el empleo del vapor se ha incrementado a un grado tal que en la actualidad el vapor proporciona la mayor parte de la energía que consume el país. Los progresos recientes se han dirigido a mejorar la construcción de las calderas en las estaciones centrales de energía, con la meta de producir vapor de mayor presión. Las altas presiones aumentan la eficiencia global de la producción de energía eléctrica. El factor limitante es la falla de los materiales a altas temperaturas y presiones empleadas. En el pasado se requerían entre 0.569 y 0.631 kg del mejor carbón por megajoule de energía producida, mientras que ahora, algunas plantas de energía producen un megajoule neto a partir de 0.078 kg de carbón. En la figura 4.3 se muestra la elevación de una gran caldera de tubos para agua para dar servicios.

Calderas

Las calderas estándar están compuestas de tubos para agua o de tubos para humo. Las grandes unidades de alta presión son de tubos para agua; las unidades más pequeñas para presiones más bajas, así como las unidades portátiles, con frecuencia son unidades más simples de tubos para humo.

Las calderas de tubos para agua son, por lo general, grandes instalaciones estacionarias que generan vapor por encima de 1000 kPa. El agua está en los tubos y puede convertirse en vapor de manera más rápida (evaporación más rápida) que en una caldera de tubos para humo. Todas las unidades de alta eficiencia son de este tipo. El tratamiento del agua de alimentación para la caldera es necesario para lograr un servicio sin problema. La formación de espuma, la fragilización cáustica, la corrosión y la formación de incrustaciones resultan del empleo de un insuficiente acondicionamiento de agua. Las presiones más altas requieren un cuidadoso acondicionamiento del agua de alimentación.

En la figura 4.4 se muestra una caldera compacta portátil que se emplea para generar vapor a 1725 KPa con una capacidad de 45 000 kg de vapor saturado por hora.

[11]Wayne, Plugging Cogeneration into the Grid, *EPRI J.* p. 6, July/August 1981; Roszkowski, Grisso, Klumpe, and Snyder, Gasification in Combined/Cogeneration Cycles, *Chem. Eng. Prog.* 79 (1) 9 (1983).

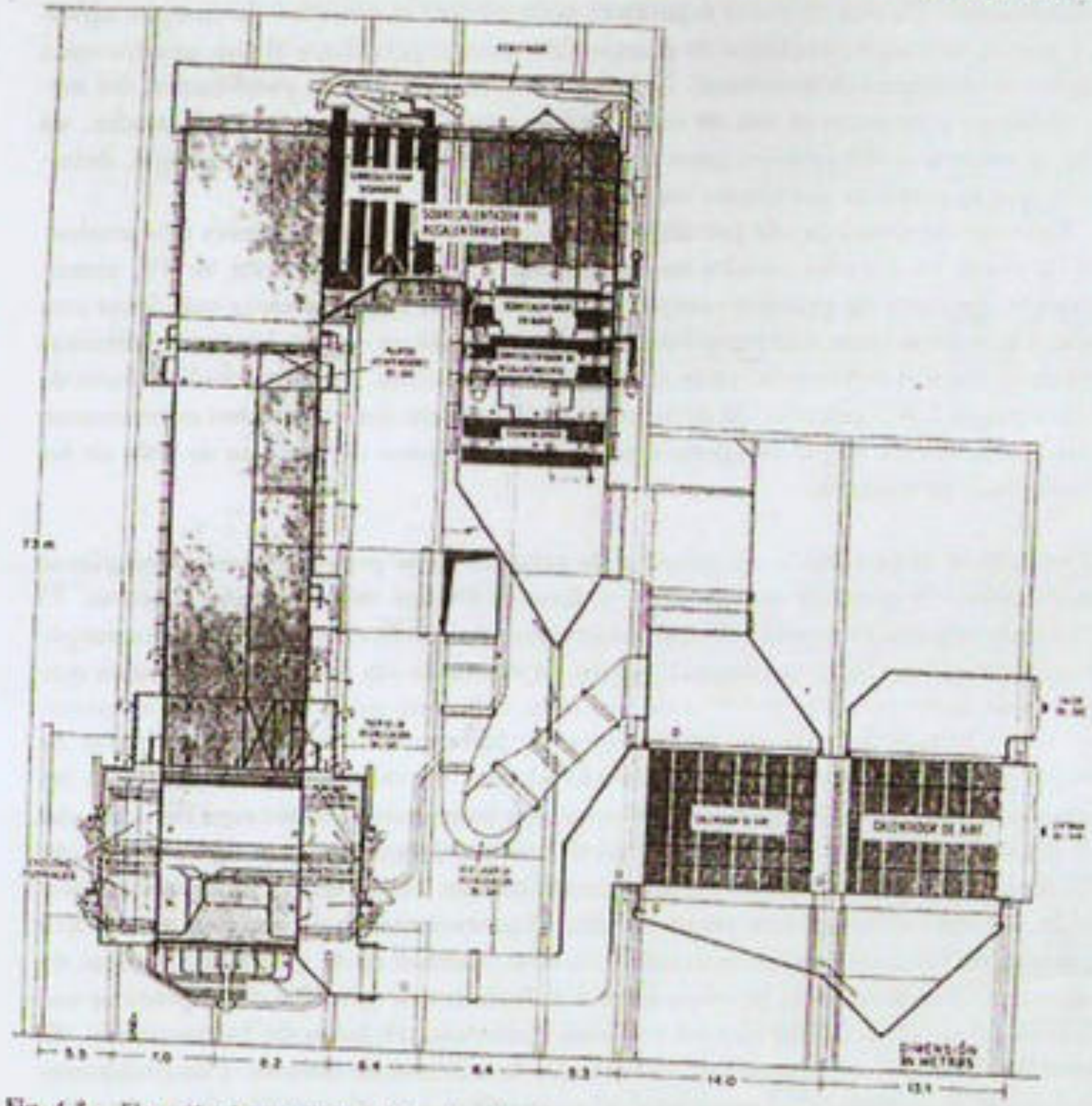


Fig. 4.3. Elevación de una gran caldera de tubos de agua para servicios. Capacidad, 2 × 10[6] kg/h; presión de salida, 18.1 MPa; temperatura, 540°C; altura, 73 m. (*Babcock and Wilcox Co.*)

Energía eléctrica del vapor

Para producir energía eléctrica se requiere generar mucho vapor. Sin embargo, en las industrias de proceso, el vapor se emplea para calentar recipientes, por lo general a presión comparativamente baja. Esta demanda de "vapor de proceso" es frecuentemente muy grande en las plantas de manufactura química. La coordinación y el balance de los requerimientos de energía y de vapor de proceso pueden arrojar, como resultado, una importante reducción en los costos. Las grandes plantas productoras de servicios generan vapor a altas presiones y considerable sobrecalentamiento; luego lo pasan a través de las turbinas y sale hacia un vacío producido por grandes condensadores. Este procedimiento extrae la máxima energía del vapor generado.

El sobrecalentamiento es indeseable en el vapor de proceso, y la alta presión resul-

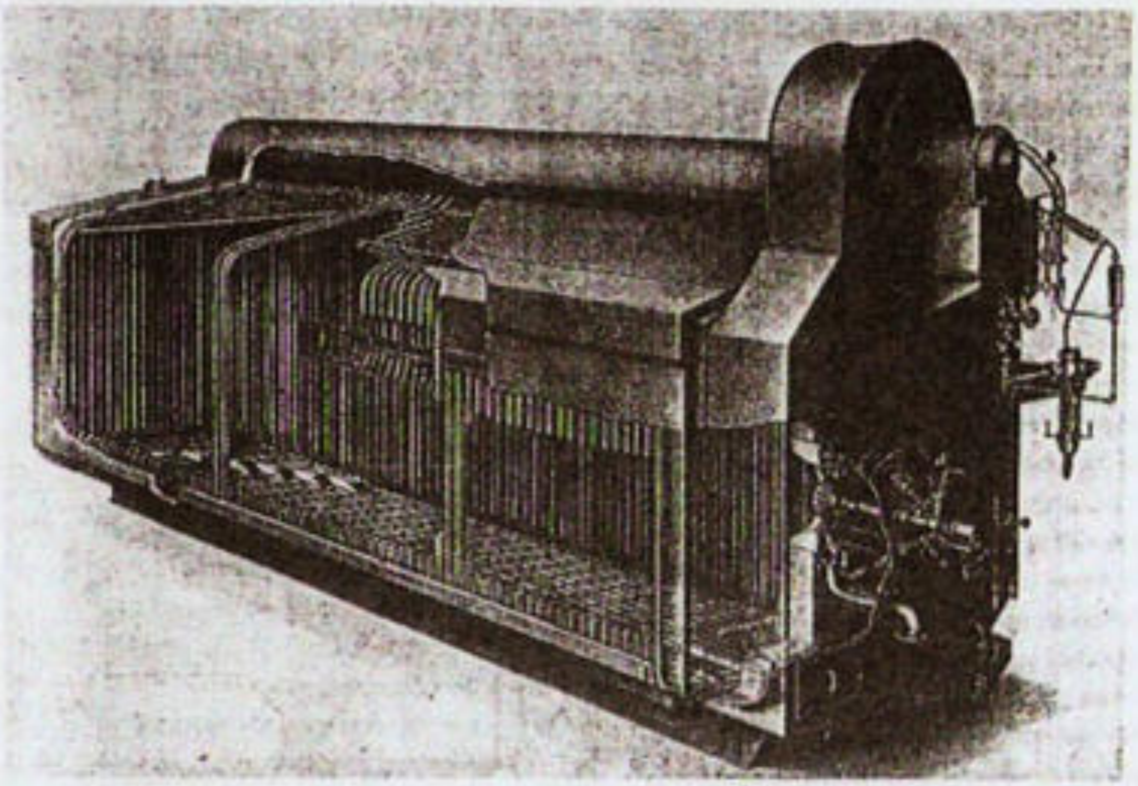


Fig. 4.4. Caldera portátil de tubos para agua. (*Babcock and Wilcox Co.*)

de energía a un vacío, el vapor saturado puede ser eliminado (sangrado) de la turbina, a las presiones y temperaturas requeridas para el vapor de proceso. Esto, efectivamente emplea la turbina como válvula reductora eficiente en lo que se refiere a la energía. Tal procedimiento ayuda a ahorrar hasta el 61% de combustible, comparado con un sistema convencional. Los procedimientos señalados también se han aplicado en las plantas de ácido nítrico y de ácido sulfúrico para incrementar la eficiencia en el empleo del calor. Cierto autor ha descrito una planta de ácido sulfúrico como una planta de energía que incidentalmente, produce ácido sulfúrico.[12]

El balance del empleo de calor y de la demanda de energía eléctrica para las plantas de cogeneración ha resultado ser, en cierto modo, un problema. El sobrecalentamiento es necesario para prevenir la erosión de las paletas de la turbina, pero reduce la tasa de transferencia de calor con el vapor de proceso. En la tabla 4.5 se muestra la relación entre la energía y el poder calorífico del vapor. Las turbinas son ideales para las plantas químicas, debido a su flexibilidad como movilizadores primarios y a su habilidad para actuar como eficientes reductores de presión. Los ahorros obtenidos mediante cogeneración son de importancia creciente en las plantas de proceso químico.

Transmisión de calor por métodos que no sean de vapor

Cuando es necesario el calentamiento directo debería emplearse algún método que no sea de vapor, para temperaturas superiores a 200 y hasta 250° C, donde la presión del

[12] Anon., The Changing Sulfuric Acid Industry, *Chem. Week* **130** (6) 40 (1982).

Tabla 4.5 Comparación de energía de una expansión isentrópica de vapor con una presión de escape de 20.7 kPa para potencia y procesos de transferencia de calor

						Término de la expansión				
Presión de saturación, kPa	Temperatura de saturación, °C	Grados de sobrecalentamiento, °C	Temperatura del vapor, °C	Entalpia, kJ/kg	Entropía, kJ/kg·K	Entalpia, kJ/kg	Contenido de humedad, %	Temperatura, °C	Trabajo de expansión, kJ/kg	Calor disponible para procesos kJ/kg
2758	229	278	507	3475	7.293	2779	—	156	695	2273
2758	229	222	452	3354	7.135	2702	—	122	645	2200
2413	222	194	417	3275	7.084	2689	0.6	—	586	2182
2069	214	278	492	3452	7.394	2826	—	178	626	2319
2069	214	167	381	3205	7.043	2675	1.4	—	530	2168
1724	205	139	344	3128	7.009	2663	2.0	—	465	2156
1379	194	222	417	3291	7.361	2807	—	166	484	2300
1379	194	111	305	3052	6.980	2652	2.5	—	400	2145
1034	181	83	265	2973	6.967	2652	2.5	—	321	2145
690	164	111	275	3010	7.210	2745	—	138	265	2238
690	164	56	220	2891	6.988	2654	2.5	—	237	2147
345	138	111	250	2963	7.449	2845	—	188	119	2338
345	138	50	188	2838	7.193	2740	—	136	98	2233

FUENTE Datos calculados de *Tablas de vapor-Propiedades termodinámicas del agua, incluyendo vapor, líquido y sólido*, de Keenan, Keyes, Hill y Moore; Wiley, New York, 1969. El vapor sobrecalentado se emplea para prevenir la erosión de las hojas de las turbinas, causada por las gotas de humedad en el vapor.

vapor resulta demasiado elevada para el diseño económico de la planta. El vapor, como medio de calentamiento, debe su importancia a la conveniencia de su limpieza, pero, particularmente a su gran calor de condensación. Cuando las condiciones están fuera del intervalo del vapor, el ingeniero pasa progresivamente, a medida que sube la temperatura, a otros medios como los siguientes:

Método	Temperatura °C	Comentarios
Calentamiento directo	Por encima de 150	Bajo costo y conveniente pero con peligro de incendio
Calentamiento indirecto	Por encima de 150	Bajos costos de operación pero de montaje elaborado y con peligro de incendio
Calentamiento directo con gas	Por encima de 150	Costo moderado y excelente control, pero con peligro de incendio
Aceite caliente	150 - 315	Buen control pero costo inicial elevado y problemas con la carbonización del aceite.
Dowtherm	204 - 400	Buen control y costos de operación moderados pero costo inicial más alto.
Vapor de mercurio	315 - 650	Buen control y costos de operación moderados pero el costo inicial más elevado
Sales mezcladas	120 - 480	Buen control y buena transferencia de calor a altas temperaturas
Electricidad	Por encima de 150	El control más exacto, pero los costos de operación son, por lo general, altos.

El calentamiento directo o indirecto, con carbón o con gas, con frecuencia resulta sorprendentemente eficiente si el horno está bien diseñado; no obstante, la flama abierta representa peligro de incendio. Bajo condiciones en donde el aceite no se carboniza, este medio de transferencia de calor ha sido excesivamente empleado en tal proporción que los hornos para calentar el aceite y el equipo para la transferencia de calor se encuentran disponibles en el mercado como diseños estandarizados y probados. El Dowtherm (mezcla eutéctica, con 26.5% de difenilo y 73.5% de óxido de difenilo) es estable a temperaturas más altas que el aceite, y tiene la ventaja agregada de ser empleado como vapor, donde su calor latente de condensación puede emplearse, así como su calor sensible. Otros aceites y productos químicos estables con la temperatura se usan como medios de transferencia de calor a alta temperatura. El mercurio se emplea con éxito para controlar el calor de reacción en los reactores, pero es extremadamente pesado y sus vapores son venenosos.

Durante muchos años las mezclas de sales inorgánicas han sido aceptadas como medios de transferencia de calor, pero la demanda actual a gran escala de esas sales para retirar calor de algunos procesos de desintegración del petróleo, como el proceso catalítico Houdry, hizo necesaria la justificación de un cuidadoso estudio de las propiedades de la sal mezclada, consistente en 40% de $NaNO_2$, 7% de $NaNO_3$ y 53% de KNO_3 aproximadamente. Las pruebas indicaron que no había peligro aun cuando se inyectara una corriente de petróleo caliente dentro del baño fundido de nitrato-nitrito. La electricidad en contacto, la inmersión y los calentadores radiantes, son medios de calentamiento muy convenientes, exactos, seguros y eficientes, aunque generalmente son costosos.

Energía nuclear

Existen sólo dos posibilidades generalmente aceptadas para satisfacer las crecientes necesidades de energía durante los próximos 20 años: el carbón y la fisión nuclear. Ambas energías poseen desventajas que causan preocupación en el público. Por una unidad de energía producida, las plantas de carbón liberan más radiactividad que las plantas nucleares de capacidad similar. Se cree que la contaminación por dióxido de azufre es la causa de la "lluvia ácida" (precipitación pluvial con bajo pH debida a los componentes del aire). Algunos lagos registran disminuciones recientes en el pH, lo cual se atribuye a la lluvia ácida. La energía nuclear no es contaminante, sin embargo, la ausencia de efectos visibles y palpables causa gran preocupación en algunas regiones. Todavía no se han reportado daños en seres humanos, como resultado de las emisiones de alguna planta de energía nuclear. Las reservas probadas de uranio son suficientes para durar hasta fines del siglo, si se emplean en reactores de fisión en base de paso continuo. Los reactores de cría aumentan la recuperación por un factor de cuando menos 100, para hacer las reservas de material fisionable suficientes para satisfacer las demandas de energía durante 100 000 años, si todos los combustibles se emplean de modo apropiado y se reciclan.[13] The National Academy of Sciences ha recomendado que "la política nacional debería apoyar el empleo continuo de la energía nuclear durante varias décadas futuras".

Estados Unidos ha guiado al mundo hacia la era nuclear, pero la vacilante política pública y las objeciones manifestadas por minorías vociferantes, ha causado que quede rezagado de otros países para adoptar la producción de energía nuclear y pone en duda todo el programa nuclear. El 12% de la energía equivalente a 2.08×10^5 m^3 de aceite por día, se derivó de la fisión nuclear en 1980.[14] Resulta difícil imaginar cómo logrará el país satisfacer sus necesidades inmediatas sin utilizar la energía nuclear.

La energía nuclear es una de las principales fuentes de energía a nivel mundial, y su producción se incrementa hoy rápidamente. Estados Unidos no puede dictar la política mundial, de modo que es probable que la energía nuclear evolucione rápidamente, a escala mundial, sin la influencia de Estados Unidos. En 1981, 241 plantas nucleares de energía se hallaban en operación comercial, y 535 más estaban en construcción o autorizadas. Estas plantas producirán 408 100 MWe, 244 600 fuera de Estados Unidos. En la tabla 4.6 se muestra la distribución actual de las plantas de energía.

Energía hidroeléctrica

Muchas industrias químicas requieren grandes cantidades de energía eléctrica de bajo costo para sus operaciones. La hidroenergía desarrollada en épocas en que los costos

[13] National Academy of Sciences, *Energy in Transition 1985-2010*, Freeman, San Francisco, 1979.

[14] *Two Energy Futures: A National Choice for the Eighties*, [illegible]

Tabla 4.6 Plantas de energía nuclear en el mundo, operables, en construcción o en servicio hasta el 30 de junio de 1981

	Autorizado	En operación		Autorizado	En operación
Argentina	3	1	México	2	0
Austria	1	0	Holanda	2	2
Bélgica	7	3	Pakistán	1	1
Brasil	3	0	Filipinas	1	0
Bulgaria	4	3	Polonia	2	0
Canadá	21	10	Rumania	3	0
Checoslovaquia	11	3	Sudáfrica	2	0
Egipto	1	0	España	18	3
Finlandia	4	3	Suecia	12	8
Francia	59	26	Suiza	7	4
República Democrática Alemana	7	5	Taiwán	6	2
República Federal Alemana	29	11	Reino Unido	42	32
Hungría	4	0	Estados Unidos	172	72
India	10	4	URSS	41	29
Italia	9	4	Yugoslavia	1	1
Japón	35	13	Total mundial	535	241
Corea del Sur	9	1	No de E.E.U.U.	363	1169
Libia	1	0			
Luxemburgo	1	0			

de capital e interés eran bajos, es hoy, con frecuencia, muy barata, aunque las mayores fuentes en los países desarrollados ya han sido explotadas y las unidades pequeñas producen energía a costo más elevados. Las plantas hidroeléctricas deben instalarse donde haya presión de agua disponible, esto es, junto a una cascada o presa. Esta agua se emplea para mover una turbina conectada directamente a un generador. El costo inicial de una planta hidroeléctrica es mucho mayor que el de una planta de vapor de idéntico tamaño, pero los costos de operación son bastantes menores.

OTRAS POSIBLES FUENTES DE ENERGÍA
(Fuentes alternativas de energía)

Biomasa

La madera, el bagazo y los materiales similares de biomasa[15] han sido combustibles importantes para la calefacción desde tiempos antiguos. Unas cuantas industrias funcionan con desechos de madera o con aserrín. A pesar de la enorme contaminación que produce la combustión de la madera, ha sido muy solicitada para la calefacción. Es difícil que pueda aparecer algún otro empleo de material de biomasa a gran escala, en particular porque la tierra que se emplea para su crecimiento se requiere con apremio para la agricultura.

Energía geotérmica

Mientras que las aplicaciones actuales de la energía geotérmica hacen apenas una pequeña contribución a la generación total de energía en el mundo, hasta 1981 se contaban con 85 plantas, en operación[16] en 11 países. Éstas tenían una capacidad instalada de 1759 MW con 1830 MW más, planeadas o en construcción para ser completadas en 1982. Islandia, Italia, México, Nueva Zelanda y Estados Unidos tienen estaciones comerciales en operación. La más grande tiene una capacidad de 500 MW. Varios tipos de unidades se han inventado y operan, incluso, un sistema dual-binario, que consume isobutano y propano como fluidos secundarios. Las ténicas están bien establecidas pero hasta ahora los campos geotérmicos con áreas bastante extensas para ser ampliamente útiles como fuentes probadas, no han sido delineadas.

Energía de las olas y de las mareas

En las regiones donde ocurren grandes mareas, existe la posibilidad de producir cantidades modestas de energía. Los franceses han creado una unidad que opera satisfacto-

[15]Calvin, The Sunny Side of the Future, *CHEMTECH* 7 (6) 352 (1977).

[16]DiPippo, *Geothermal Energy as a Source of Electricity*, Supt. of Documents Stock No 061-00-00390-8, 1980; There's a Boom in Geothermal Power, *Chem. Week* 130 (26) 29 (1982).

riamente. La baja presión y lo intermitente de la operación determinan que estas unidades no sean atractivas. La invención de un sistema de alta densidad, barato y para almacenamiento, podría auxiliar en el progreso de las energías de las mareas, la solar y la eólica. La energía de las olas aguarda un impulso efectivo y por transductores de energía eficientes.

Celdas de combustible

Estos dispositivos que generan electricidad sin mover partes mecánicas, tienen posibilidades muy prometedoras. Sus posibilidades teóricas se han comprendido desde hace mucho tiempo, pero las unidades prácticas constituyen una realidad apenas recientemente y aún en la actualidad el requisito para producir combustible limpio limita sus alcances. Una celda de combustible es un dispositivo que carece sustancialmente de partes móviles dentro del cual, combustibles como hidrógeno, gas natural, metanol o propano, pueden convertirse directamente en el doble de la cantidad de energía eléctrica que resultaría de un generador común, con la combinación de caldera y turbina. Las eficiencias están entre 40 y 80% contra el acostumbrado 25 a 40%. Una celda de combustible difiere de una batería de almacenamiento en que por lo general, su combustible gaseoso o líquido, así como oxidante son llevados desde el exterior, mientras que en la batería ésta almacena su combustible sólido y su oxidante en placas, donde son consumidos. Una celda de combustible[17] opera de manera electroquímica, o más literalmente, de modo "quimicoeléctrico", tal como se ilustra en la figura 4.5. Esta celda es en realidad un reactor, en el cual el hidrógeno, como corriente alimentadora, u otro combustible, es conducido hacia el interior del espacio vacío que está paralelo al ánodo poroso que conduce electricidad. Este ánodo puede elaborarse de carbón poroso, con un catalizador metálico como el platino, el cual cambia químicamente los átomos de hidrógeno en iones hidrógeno, cargados positivamente y

[17] Sweeney and Heath, *Fuel Cell: Its Promise and Problems*, API, Houston, Tex., May 9, 1961, Parkinson, Fuel Cells' Prospects Are Getting Brighter, *Chem. Eng.* **90** (2) 30 (1983).

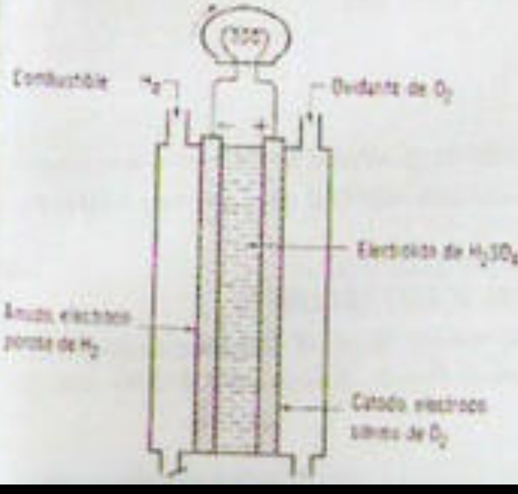


Fig. 4.5. Una celda de combustible hidrógeno-oxígeno, en la cual la corriente es transportada internamente por medio de los iones móviles hidrógeno. (Sweeney and Heath.[17])

electrones. Los electrones permiten al ánodo efectuar un trabajo y entran al cátodo (Fig. 4.5). Entre tanto, los iones de hidrógeno, cargados positivamente, migran a través del electrólito (por ejemplo, 50% KOH o H_2SO_4) atraídos por el oxígeno del cátodo. Para completar la reacción el oxígeno también atrae los electrones generando agua que se descarga de la celda. La celda está arreglada de manera que los electrones deben subir por los ánodos, dejar la celda al través de un alambre y entrar nuevamente a la celda en el cátodo. Mientras que los electrones están fuera de la celda, forman la corriente eléctrica.

$$H_2 \xrightarrow{\text{ánodo}} 2H^+ + 2e$$

$$O_2 \xrightarrow{\text{cátodo}} 2O$$

$$2H^+ + O \text{ (or } \tfrac{1}{2}O_2) + 2e \rightarrow H_2O$$

Celda global:

$$H_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \xrightarrow[\text{2 electrones}]{25°C,\ 101\ kPa} H_2O(l) \qquad \Delta E = -237\ \text{kJ}$$

$$H_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \xrightarrow{25°C,\ 101\ kPa} H_2O(l) \qquad \Delta H = -286\ \text{kJ}$$

$$\text{Eficiencia teórica} = \frac{237}{286} \times 100 = 82.9\ \%$$

El decremento de energía libre indica que el hidrógeno y el oxígeno reaccionarán más fácilmente; la celda de combustible proporciona el mecanismo para esto. Las celdas de combustible hidrógeno-oxígeno se han operado a cerca de 25°C, pero una sola celda produce alrededor de 1 V de corriente directa, por lo que se requieren muchas celdas en serie para producir un voltaje útil.

En muchos lugares de Estados Unidos resulta más barato usar gas natural o propano en las celdas de combustible que comprar electricidad ya generada. También es más económico utilizar aire en vez de oxígeno para el oxidante. Están en estudio muchos otros productos químicos para emplearlos en la operación de celdas de combustible. Un recurso de operación, que es de interés actual, consiste en la oxidación del metanol a ácido fórmico. Los problemas que están todavía por resolverse son los relativos a los costos y al diseño real de una celda eficiente. La celda de combustible es uno de los dispositivos más interesantes que se investigan actualmente para la producción de energía útil.

La figura 4.6 señala un ejemplo de una celda comercial de combustible que logra una eficiencia por encima del 40% en la generación de electricidad. Si una de estas unidades pudiera colocarse donde el calor de desecho pudiera ser empleado para calefacción (oficinas, casas de apartamentos, hogares), podrían obtenerse eficiencias térmicas de más del 80%. Los costos de la transmisión eléctrica también se reducen cuando el sistema de generación se encuentra ...

Energía de los desechos sólidos

Estados Unidos en particular, produce grandes cantidades de desperdicios y basura. La disposición de su basura es un gran problema. En varias ciudades se incineran los desechos para generar vapor y electricidad. Los resultados parecen ser bastante satis factorios, aunque el combustible derivado de los desperdicios (RFD)[18] no ha sido adecuado para algunas industrias. Se debe evitar con mucho cuidado la contaminación del aire, pero el empleo adecuado de este desecho es bastante deseable. La tabla 4.7 muestra el poder calorífico de los materiales de desecho.

Biogas

El metano, producido por la descomposición de la materia vegetal, fue identificado primeramente como un combustible: "gas de los pantanos". Este combustible tan solicitado se obtenía mediante la fermentación de las aguas negras en Decatur, Ill., desde 1934 y se utilizaba para el calentamiento en los motores de combustión interna para bombeo. En la actualidad, la atención se ha dirigido a la generación de metano en los

[18]Porteous, *Refuse Derived Fuels*, Wiley, New York, 1981.

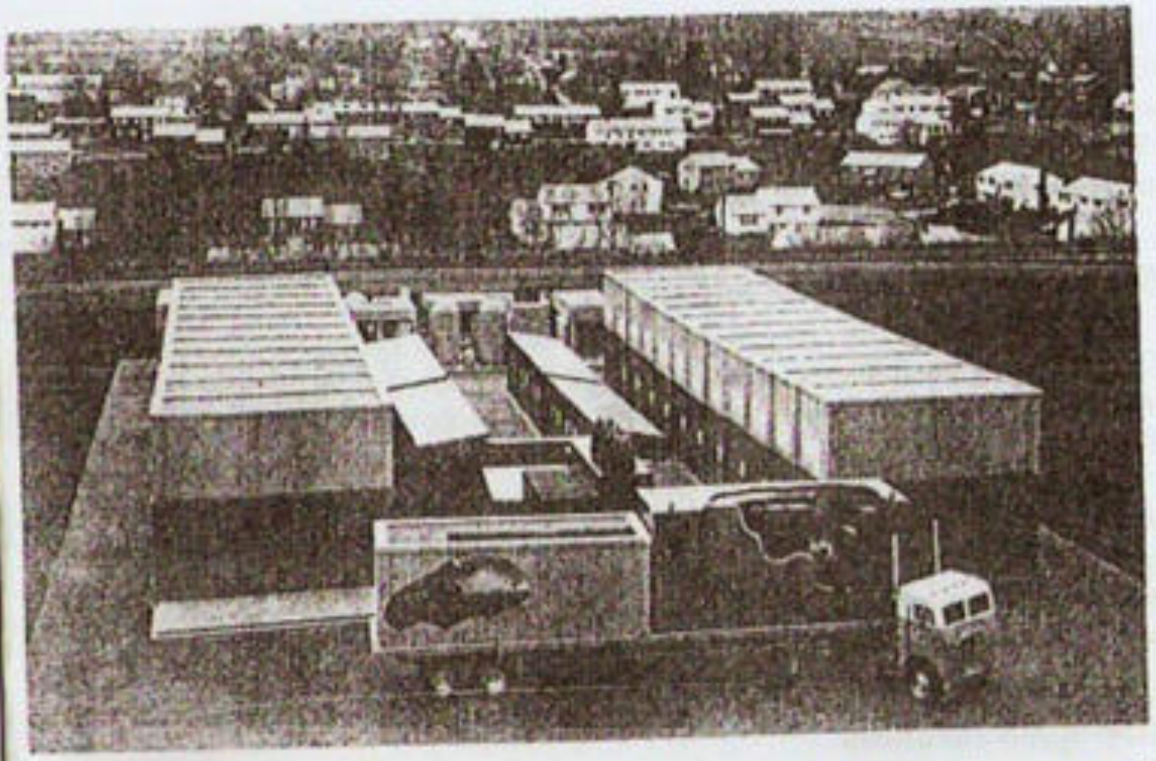


Fig. 4.6. Modelo de United Technologies de generador disperso de 26 MW en desarrollo para una aplicación en servicios, el cual fue diseñado para generar electricidad con un 40% de eficiencia. Requiere combustible de nafta. (*United Technologies, Power Systems Div.*)

Tabla 4.7 Valores caloríficos aproximados y densidad de algunos desechos representativos

	Valor calorífico al quemarse, Mj/kg	Densidad al descartarse, kg/m^3
Desecho de bitumen	38.5	897
Papel de estraza	17.7	80
Cartón	15.8	107
Corcho	29.4	190
Papel corrugado (suelto)	16.4	59
Aglomerado	19.0	535
Látex	23.3	723
[illegible]	17.2	218
Nylon	31.7	145
Cera de parafina	43.3	932
Papel [illegible]	17.1	80
Película de polietileno	46.0	32
Polipropileno	46.2	39
Poliestireno	41.3	104
Espuma de poliuretano	40.9	33
Fibra de vidrio unida con resina	15.4	169
Hule	34.0	215
Piel de zapatos	16.8	321
Papel alquitranado	26.7	208
Desechos textiles no sintéticos	18.6	166
Desechos textiles sintéticos	34.9	145
Desechos de alimentos vegetales	20.9	178

FUENTE: *Chem. Eng.* **81** (18) 38 (1974).

grandes comederos del ganado,[19] para distribuirlo en los pueblos o en las pequeñas granjas lecheras donde se aprovecha. Algunas grandes plantas de demostración funcionan bien y muchas unidades pequeñas lo utilizan diariamente. La cantidad total producida es pequeña, pero muy importante en el medio local.

Energía solar

Existen dos serios problemas que restringen el empleo de la energía solar: es difusa ($1 kW/m^2$, en promedio) y sólo está disponible en forma intermitente. Hay mucha confusión respecto al significado del término "energía solar". Las plantas crecen, los vientos soplan y las olas son impulsadas por la energía procedente del Sol. Se requieren convertidores para cambiar la energía solar disponible en la forma en que generalmente la necesita la civilización moderna: electricidad y calor de alto grado.

Algunos dispositivos pasivos, como las ventanas orientadas hacia el Sur, reciben y utilizan de modo efectivo el calor solar. Estos dispositivos activos se ensayan para concentrar la energía solar, a fin de hacer funcionar las calderas, que a su vez producen

[19]Anon., New Processes Harvest Farm Energy, *Chem. Week* **129** (15) 41 (1981).

energía por los métodos convencionales. El empleo de espejos ha permitido que los grandes hornos solares alcancen temperaturas muy elevadas. Las celdas fotovoltaicas convierten directamente la energía solar en electricidad. La energía del agua y del Sol se parecen mucho en un aspecto: en el gran costo que representa la inversión inicial y en los costos de mantenimiento, que son los que causan problemas. Un techo común recibe más energía del Sol que la energía eléctrica que se consume en la casa; la dificultad reside en el costo para capturarla, convertirla y almacenarla para su aprovechamiento durante la noche y el día, en todo el año, y de pagar precios altos por los dispositivos que son complejos, así como por el pago del mantenimiento de éstos. Las estufas solares son bastante prácticas en los países tropicales, pero para los cocineros nunca han sido aceptables. Los calentadores solares para agua son muy populares en las islas en donde falta combustible permanente, e incluso gozaron de una breve (1936-1941) popularidad en Florida,[20] pero se comprobó que no eran económicos debido a problemas de mantenimiento. Los elevados costos de los combustibles han determinado que los calentadores solares para agua tengan demanda otra vez, de tal manera que actualmente muchísimos están en proceso de instalación. Es probable que el material empleado en su fabricación sea mejor y motive que los calentadores solares instalados, sean una inversión más atractiva y competitiva. Un número considerable de instalaciones se llevan a cabo. Por ejemplo, en 1979 se instalaron en Estados Unidos 8598 calentadores solares para albercas, 2910 calentadores domésticos para agua caliente, 1787 calefactores, 234 acondicionadores de aire y 231 unidades de procesamiento industrial.[21]

Los dispositivos fotovoltaicos funcionan hoy satisfactoriamente en relojes y calculadoras y como fuentes de energía eléctrica para dispositivos electrónicos en áreas aisladas.[22] La probabilidad de que en este siglo la energía solar llegue a ser una fuente importante de energía es bastante pequeña. Uno de los principales motivos es que la gran cantidad de material que se debe reunir para aprovechar esta fuente difusa, es más de lo que la industria podría fabricar si se diera aplicación masiva a la energía solar. Dicho de otro modo, la cantidad de energía requerida para fabricar el aparato no podría ser recuperada hasta después de muchos años.

Etanol de biomasa[23]

Los países con condiciones favorables para los cultivos, para la producción rápida de biomasa, y con gran escasez de petróleo, experimentan el etanol como combustible para los automóviles. Los intentos de Estados Unidos para utilizar alcohol derivado de

[20]Scott, What Became of Solar Water Heating? *CHEMTECH* **11** (6) 328 (1981)

[21]*Statistical Abstract of the United States*, 1980.

[22]Solar Cells Are Getting a Big Buildup, *Chem. Week* **127** (21) 46 (1980); Davison, Harris, and Martin, Storing Sunlight Underground, *CHEMTECH* **5** (12) 756 (1975); A Shakedown Shapes Up in Photovoltaics, *Chem. Week* **130** (5) 33 (1982).

[23]Fong, Jones, and Semrau, Costs of Producing Ethanol from Biomass, *Chem. Eng. Prog.* **79** (9) 39 (1980); Emert and Katzen, Gulf's Cellulose-to-Ethanol Process, *CHEMTECH* **10**

grano, como combustible automotor durante la década de 1930, fracasaron por los elevados costos, por las dificultades para producir las mezclas de alcohol-gas y por la indiferencia. Las mismas dificultades se presentan hoy. Un bushel de grano produce, cuando mucho, 9.5 L de etanol. La destilación ordinaria produce sólo etanol de 95%; éste no se mezclará con la gasolina a menos que se elimine el 5% de agua, y esto requiere un proceso adicional costoso. Una vez mezclado, las mezclas alcohol-gasolina se separan si entra cualquier cantidad de agua en el sistema, y esto es casi imposible de evitar. Ninguno de estos problemas se presenta cuando se emplea etanol puro combustible, excepto por el costo. La hidrólisis de la celulosa a glucosa, seguida por fermentación parece más promisoria como fuente de alcohol combustible que cualquiera de las otras alternativas que se consideran en la actualidad. Debido a que gran parte de los terrenos forestales no son adecuados para la agricultura, el empleo de la madera no reduciría el abasto de alimento. Los intentos por exigir 10% de etanol derivado de biomasa en la gasolina para el país son aceptables según el criterio político, para los productores de grano, pero económicamente son inaceptables. Brasil se ha empeñado en una gran producción de etanol para combustible de motores, mediante el aprovechamiento de la caña de azúcar como materia prima y parece que lo hace bastante bien.[24]

Aceites vegetales

No existe duda respecto a que puede emplearse una gran variedad de aceites vegetales, en particular como combustibles diesel, con poco o ningún procesamiento adicional. No obstante, los precios son extremadamente elevados, y la mayoría de los aceites que se producen actualmente se necesitan más como alimentos y son de más valor.

Gradiente térmico de los océanos

Existe enorme potencial para la producción de energía debido a la diferencia entre la temperatura de la superficie del mar y la de sus profundidades, sobre todo, cerca del Ecuador.

Estas diferencias térmicas pueden aprovecharse para operar máquinas que produzcan electricidad. Los japoneses han construido una pequeña planta que aplica este principio. Ha sido colocada en tierra, en la isla de Nauru.[25] Estados Unidos tiene dos unidades pequeñas en Hawaii. Otros países (Francia, India, Holanda) están también ocupados en proyectos de investigación.

Hidrógeno entubado

El hidrógeno puede convertirse en una forma secundaria de energía de importancia, si los problemas de generación, almacenamiento y transporte pueden resolverse. Como

la electricidad, el hidrógeno requiere alguna otra fuente de energía para su producción. No obstante, una vez producido, el hidrógeno mantiene la potencialidad de ventajas significativas, técnicas y económicas sobre sus competidores. Por ejemplo, los cálculos preliminares indican que entubar el hidrógeno debería ser más barato que la conducción de la electricidad por cables. Existen problemas aún sin resolver en torno a los costos y a la posibilidad de que puedan aplicarse métodos de manufactura más baratos por medios no convencionales.

Fusión

Aunque se habla mucho acerca de la fusión, todavía no existe un solo proceso que produzca energía por fusión y no hay seguridad de que alguna vez llegue a existir. Finalmente, el futuro de la humanidad como criatura usuaria de energía puede depender del desarrollo del proceso de fusión. Los entusiastas predicen que este método será totalmente no-contaminante, que estará libre de subproductos dañinos y que presentará bajos riesgos. Algunas de estas ideas fueron ya enunciadas cuando apareció por primera vez la energía nuclear. Se dijo que el costo de la energía sería tan bajo que ésta tendría que regalarse. Las desventajas son así, sólo aparecen después de que un nuevo proceso se vuelve operativo a escala comercial.

Un reactor de fusión nuclear es un dispositivo en el que pueden llevarse a cabo reacciones de fusión nuclear que se mantienen por sí mismas para producir energía útil. En el presente, este dispositivo no existe. Actualmente, la fusión se realiza por medio de mezclas gaseosas combustibles de hidrógeno, helio o isótopos de litio extremadamente calientes, pero tenues.

ACONDICIONAMIENTO DE AIRE

El control de la temperatura, la humedad y la limpieza del aire, es esencial para el bienestar del ser humano en las regiones más calientes del país, así como para la operación de muchos procesos químicos. La producción de fibras artificiales, de ciertos productos farmacéuticos y de materiales fotográficos, son especialmente sensibles a la temperatura ambiental. Los procesos eficientes de refrigeración, combinados con el control cuidadoso de la humedad, logran que los procesos tengan precios razonables, pero el de enfriamiento es aún bastante elevado. El diseño de las unidades de acondicionamiento de aire debería, por lo general, dejarse a los expertos.

REFRIGERACIÓN

La eliminación de calor de una sustancia es el resultado de su enfriamiento. El término refrigeración, a menudo se aplica al enfriamiento por debajo de la temperatura ambiente. Los reactores requieren, con frecuencia, el empleo de la refrigeración. Los siguientes procesos no podrían llevarse a cabo sin refrigeración: la manufactura de los colorantes azoicos; el congelamiento de los isómeros para separarlos unos de otros y de

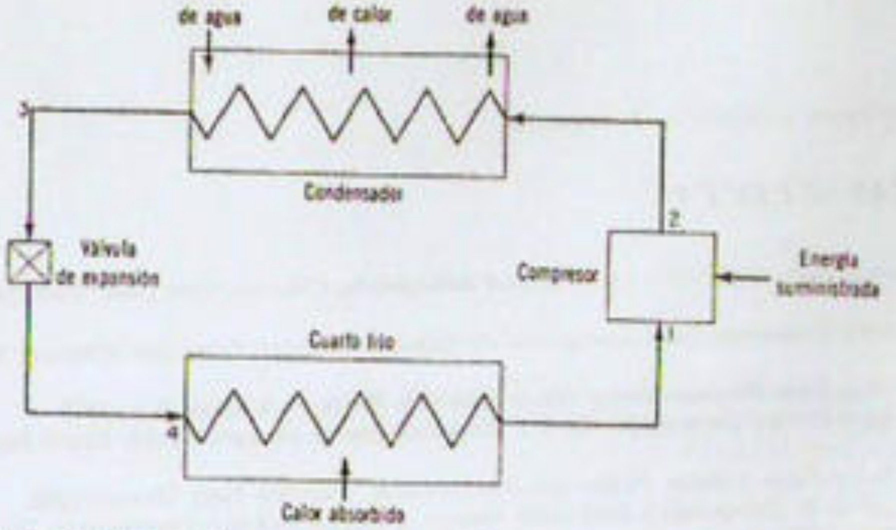


Fig. 4.7. Sistema de compresión para refrigeración.

Tabla 4.8 Propiedades de algunos agentes refrigerantes

Refrigerante	Punto de ebullición a 101 kPa, °C	Temperatura crítica °C	Presión crítica MPa	Calor latente a kJ/kg
Amoniaco (NH_3)	−33	132	11.41	1370
Dióxido de carbono (CO_2)	−78*	31	7.47	293†
Dióxido de azufre (SO_2)	−10	157	7.95	388
Cloruro de metilo (CH_3Cl)	−24	143	6.73	428
Cloruro de etilo (C_2H_5Cl)	+13	187	5.32	391
Freón 12 (CCl_2F_2)	−29	112	4.05	167
Propano (C_3H_8)	−43	97	4.29	370

*Sublimados

†Calor latente a -29°C y 1521 kPa.

las impurezas; la conservación de alimentos y bebidas; la manufactura catalítica del cloruro de etilo a partir del etileno y del ácido clorhídrico anhidro a -5°C, bajo presión; la producción del hule "frío" por polimerización a 5°C o menos, y el congelamiento del mercurio a -73°C dentro de moldes complejos, recubiertos mediante inmersiones repetidas en una lechada de cerámica, seguidas por la fusión del mercurio. Las operaciones de refrigeración incluyen un cambio de fase de una sustancia, de modo que sea capaz de sustraer calor, como en la vaporización del amoniaco o la fusión del hielo. La refrigeración mecánica puede dividirse en dos tipos generales: los sistemas de compresión y los sistemas de absorción. Ambos sistemas determinan que el refrigerante absorba calor a baja temperatura, por vaporización, y que vierta este calor en otro lado, a una temperatura mayor, por condensación. Los sistemas de absorción se emplean, sobre todo, en unidades caseras, pero encuentra aplicación industrial en los casos en que hay disponible vapor de escape barato.

Una planta de refrigeración de amoniaco constituye una ilustración típica de un sistema de comprensión de vapor (véase la Fig. 4.7). En la tabla 4.8 se dan las propiedades de algunos agentes refrigerantes comunes.

ENCIAS SELECTAS

L.: *Energy from the Wind—An Annotated Bibliography*, Colorado State Univ., Fort Collins, 1975.

S. D. and J. Zuckerman (eds.): *Energy and the Chemical Sciences*, Pergamon, Elmsford, N.Y.,

D.: *Energy from Bioconversion of Waste Materials*, Noyes, Park Ridge, N.J., 1977.

: *Energy: A Critical Decision for the U.S. Economy*, Energy Education Publ., Grand Rapids, 1977.

A.: *Alcohol Fuels: Policies, Production, and Potential*, Westview Press, Denver, 1982.

wi, E. and A. K. Biswas (eds.): *Renewable Sources of Energy and the Environment*, Tycooly bl., Dublin, 1981.

L. and J. Gibson: *Coal Utilization Technology, Economics, and Policy*, Halsted, New York,

S., R. P. Ouellette, and P. N. Cheremisinoff: *Solar Heating and Cooling of Buildings*, Ann Sci. Publ., Ann Arbor, 1981.

Availability of World Energy Resources, Graham and Trotman, London, 1975.

J. T.: *Energy Sources and Supply*, Wiley, New York, 1976.

J. L. Dudas, and H. Rowland: *The Energy Source Book*, Aspen Systems Corp., 1977.

Academy of Sciences: *Energy in Transition, 1985–2010*, San Francisco, 1979.

: *Fuel Cells*, Abacus Press, Tunbridge Wells, Great Britain, 1976.

: *Solar Heating and Cooling*, Noyes, Park Ridge, N.J., 1977.

L. J., A. W. Giebelhaus, and M. D. Yokell (eds.): *Energy Transitions, Long Term Perspec-* Westview Press, Boulder, Colo.

W.: *Oil Shale and Tar Sands Technology*, Noyes, Park Ridge, N.J., 1981.

K.: *Energy: Hydrocarbon Fuels and Chemical Resources*, Wiley, New York, 1981.

E. and R. L. Koral (eds.): *Handbook of Air Conditioning, Heating, and Ventilating*, 3d ed., al Press, New York, 1979.

C. (ed.): *Oil Shale, Tar Sands, and Related Materials*, ACS, Columbus, Ohio, Houston, Tex.,

gy Futures: A National Choice for the Eighties, American Petroleum Institute, Houston, Tex.,

Science and Technology of Oil Shale, Ann Arbor Sci. Publ., Ann Arbor, 1976.

Capítulo **5**

Productos químicos del carbón

La mayoría de los productos químicos del carbón fueron obtenidos inicialmente mediante destilación destructiva, y se obtuvieron sobre todo, los aromáticos. En años recientes, se ha obtenido una producción importante de aromáticos, en particular benceno, tolueno, xileno, naftaleno y metilnaftalenos, a partir de productos petroquímicos (Cap. 38). Por medio de la aplicación avanzada de la conversión química del carbón, se pueden lograr muchos más productos químicos a partir del carbón, siempre y cuando resulte económico. Estos productos del carbón, excepto en el caso del coque matalúrgico, se encuentran ahora en un medio muy competido. En la tabla 5.1 se resumen los compuestos químicos producidos a partir del carbón, como se indican en el presente capítulo y en otras partes de este libro (véase también la Fig. 5.1 para muchos productos químicos del carbón). El carbón es el principal combustible en Estados Unidos, pero los productos petroquímicos proporcionan actualmente la mayoría de las materias primas básicas para muchas industrias importantes, desde colorante, medicinas, plaguicidas y elastómeros, hasta plásticos modernos. El carbón constituye la mayor reserva mundial de materia prima concentrada,[1] de la que pueden extraerse y producirse compuestos químicos, y es también una fuente económica de calor y de energía empleada para procesos. Aunque la producción de gas y de productos aromáticos del carbón ha sido reducida por la competencia de los productos petroquímicos y del gas natural, en la actualidad se realiza investigación y desarrollo por parte de las agencias del gobierno de Estados Unidos y por parte de la industria privada. En el capítulo 6, que trata sobre gases combustibles, se hace referencia a los intensos esfuerzos para elaborar un gas combustibles de alto poder calorífico, y para cubrir la demanda de tal gas. Estos esfuerzos deben también servir para proveer de un sustituto del gas natural a medida que sus reservas disminuyan. Otra investigación está dirigida a la preparación de nuevos o viejos productos químicos del carbón, del lignito y de los esquistos, con tecnología mejorada, así como a continuar las investigaciones con la finalidad de abastecer de combustibles para motores y otros productos químicos orgánicos, a partir del carbón,[2] a precios competitivos.

[1]OCR Calls for

Tabla 5.1 Productos químicos del carbón

Procesos químicos de conversión	Productos y procedimientos (los números se refieren a los capítulos)
a. Carbonización, pirólisis del carbón, lignito y esquistos carboníferos (destilación destructiva)	Productos aromáticos del alquitrán de hulla, benceno y homólogos, fenol y homólogos, naftaleno, antraceno, fenantreno, etc. (5) Coque de alta temperatura (5), coque de baja temperatura (5) Carbón para pigmentos (8), carbón para electrodos (5,8), material estructural (8), carbón activado (8)
b. Reducción y refinado de minerales	Hierro, aleaciones ferrosas, etc., aluminio (14), magnesio (14)
c. Gasificación (adelante, en *g* y *j*); los gases azul y pobre son poco importantes	Gas de carbón (6), gas azul de agua (6), gas pobre (6), gas pico (6), gas de síntesis (6). CO_2 líquido y hielo seco (7)
d. Combustión para calefacción y para generación de energía	Servicios de energía eléctrica (4), calefacción, ventas al menudeo (4), ceniza fina (4), cenizas aglomeradas para filtros y concreto (4)
e. Combustión para calentamiento de procesos	Calor para la manufactura de la cal (10), cemento (10), cerámica (9), acero y laminadoras
f. Reducción, química	Sulfito de sodio (11, 12), sulfuro de sodio (12), sulfuro de bario (20), fósforo (16)
g. Hidrogenación e hidrogenólisis, catalíticas	Proceso de carburo para productos aromáticos (5), hidrogenación del carbón, proceso Bergius (5), combustibles líquidos Fischer-Tropsch (5,6), metanación catalítica de los gases de síntesis y de pirólisis (5,6)
h. Desmetilación	Benceno a partir de tolueno o de xileno (37), naftaleno a partir de metilnaftalenos (37)
i. Hidrólisis, alcalina	Productos aromáticos mezclados (5)
j. Oxidación, parcial (controlada) y completa	Gas de síntesis (7) para NH_3, CH_3OH, etc., hidrógeno (7), ácidos del carbón (5), monóxido de carbono (7)
k. Electrotérmico	Grafito (8) y electrodos (8), abrasivos: carburo de silicio (15), carburo de calcio (15), cianamida (18), bisulfuro de carbono (15,38)
l. Recuperación de azufre	H_2S de gas (6,7), Pirita de carbón
m. Sulfonación	Intercambio iónico, ablandadores de agua (3)
n. Extracción por solventes del carbón	Carbón sin ceniza, cera montan (28), ácidos húmicos, resinas de cumarona (34)

FUENTES: Lowry, *Chemistry of Coal Utilization*, vols. 1 and 2, Wiley, New York, 1945, suppl. vol., 1963; Future for Fossils, *Chem. Week* **115** (15) 46 (1974); Peters, op. cit. (several flowcharts); Iammartino, *Chem. Eng.* 81 (21) 68 (1974); McMath et al., Coal Processing: A Pyrolysis Reaction for Coal Gasification, *Chem. Eng. Prog.* 70 (6) 72 (1974); Chemical Communication Shows Promise for Coal, *Chem. Eng. News* 52 (35) 16 (1974); UOP Set to Scale Up Oil-from-Coal Process, *Chem. Eng. News* 52 (35) 7 (1974).

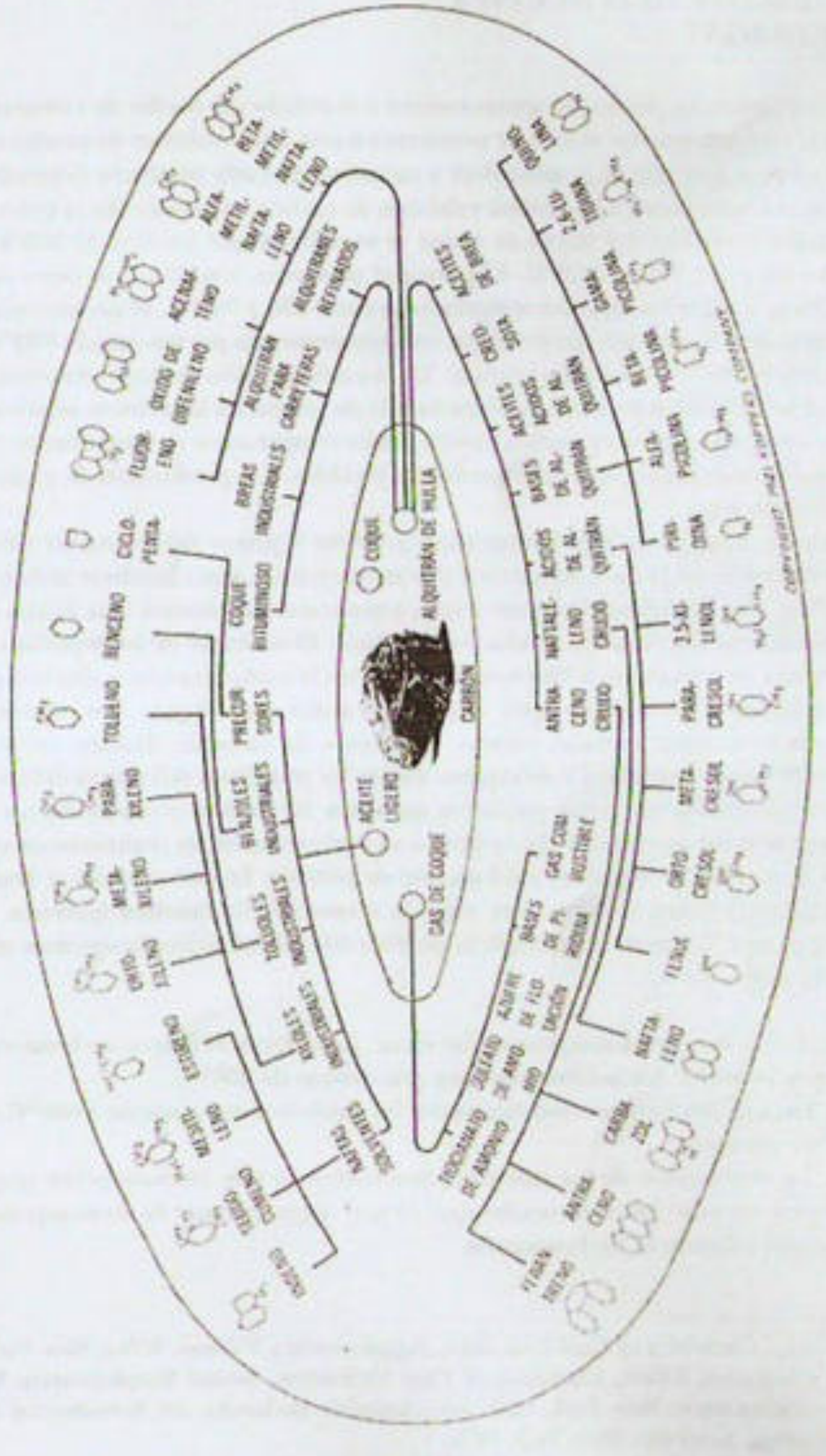


Fig. 5.1. ¿Cuántos descendientes tiene un terrón de carbón? (Koppers Co., Inc.)

DESTILACIÓN DESTRUCTIVA DEL CARBÓN[3]

Cuando el carbón es pirolizado térmicamente o destilado por medio de calentamiento sin entrar en contacto con el aire, se convierte en una gran variedad de productos sólidos, líquidos y gaseosos. La naturaleza y cantidad de cada producto depende de la temperatura empleada en la pirólisis y del tipo de carbón empleado. En la práctica común las temperaturas del horno de coque se mantienen por encima de 900°C, pero pueden estar entre 500 y 1000°C. El principal producto, respecto a su peso, es el coque. Si en una planta se aplican temperaturas entre 450 y 700°C, el proceso se conoce como carbonización a baja temperatura; con temperaturas por encima de 900°C, se le llama carbonización a alta temperatura. En la carbonización de baja temperatura, la cantidad de productos gaseosos es pequeña y la de productos líquidos es relativamente grande, mientras que en la carbonización a alta temperatura el rendimiento de productos gaseosos es mayor que el de productos líquidos, y la producción de alquitrán es relativamente baja.

La carbonización a baja temperatura produce líquidos notablemente diferentes de los producidos en la carbonización a alta temperatura, aun cuando se utilice el mismo carbón. Los líquidos del proceso a baja temperatura contienen más ácidos y bases de alquitrán que los líquidos de alta temperatura. El mercado de los líquidos de baja temperatura no está todavía bien establecido. Con la carbonización a alta temperatura, los productos líquidos son: agua, alquitrán y aceite crudo ligero. Los productos gaseosos son hidrógeno, metano, etileno, monóxido de carbono, dioxido de carbono, ácido sulfhídrico, amoniaco y nitrógeno. Todos los productos diferentes del coque, se conocen colectivamente como productos químicos del carbón o subproductos.

La destilación destructiva del carbón, o su carbonización, es realmente un ejemplo notable de conversión química, o del proceso de pirólisis. En este capítulo se describe el equipo necesario para llevar a cabo, a escala comercial, los cambios químicos básicos que se registran. La teoría química de la pirólisis del carbón[4] indica la siguiente descomposición, paso a paso:

1. A medida que la temperatura se eleva, los enlaces alifáticos carbono-carbono se rompen primero. La acción comienza por debajo de 200°C.
2. Las uniones carbono-hidrógeno son las siguientes en romperse a 600°C o cerca de esa temperatura.
3. La eliminación de los complejos heterocíclicos y la aromatización progresiva constituyen las reacciones esenciales que tienen lugar durante la descomposición, a medida que procede la carbonización.

[3]Lowry, *Chemistry of Coal Utilization*, Supplementary Volume, Wiley, New York, 1963 (121 references); Elliott, *Chemistry of Coal Utilization*, Second Supplementary Volume, Wiley-Interscience, New York, 1981 (encyclopedic); Berkowitz, *An Introduction to Coal Technology*, Academic, New York, 1979.

[4]Fuchs and Sandhoff, Theory of Coal Pyrolysis, *Ind. Eng. Chem.* 34 (5) 567 (1942); Lowry, op. cit., p. 379.

4. Los pesos moleculares de los productos intermedios decrecen regularmente según aumenta la temperatura. Se desprenden agua, monóxido de carbono, hidrógeno, metano y otros hidrocarburos.
5. La descomposición alcanza un máximo entre 600 y 800°C. Todas las reacciones anteriores varían marcadamente en su alcance, dependiendo de la velocidad de calentamiento, así como de la temperatura alcanzada.

Hill y Lyon[5] sugieren que "el carbón consiste de grandes núcleos monoméricos heterocíclicos, con cadenas laterales alquílicas, que se mantienen unidas por grupos C-C tridimensionales y que incluye grupos funcionales oxígeno" (véase la Fig. 5.2).

HISTORIA. Se sabe que el coque era un artículo comercial entre los chinos hace más de 2000 años y que, en la Edad Media, se empleaba con propósitos domésticos. Sin embargo, la producción de coque en un horno fue registrada por primera vez hasta 1620. Todavía a mediados del siglo XIX el alquitrán de hulla y sus productos se consideraban como desechos. La síntesis del primer color de alquitrán de hulla lograda por Sir William Perkin, en 1856, causó una gran demanda por el alquitrán el cual se convirtió en un producto comercial de valor creciente. Perkin, en Inglaterra, con su descubrimiento del brillante color violeta, malva (Cap. 39), mientras intentaba la síntesis de la quinina mediante la oxidación de la anilina cruda, proporcionó los cimientos a la industria mundial de los colorantes de alquitrán de hulla. En 1792, el primer experimento exitoso que incluía la producción de gas a partir del carbón, fue logrado por William Murdock, quien en 1812 hizo posible la iluminación con gas de las calles de Londres. La primera batería de hornos Semet-Solvay fue instalada en Syracusa, N.Y. en 1893.

[5]Hill and Lyon, A New Chemical Structure for Coal, *Ind. Eng. Chem.* 54 (6) 37 (1962); Elliott, op. cit.

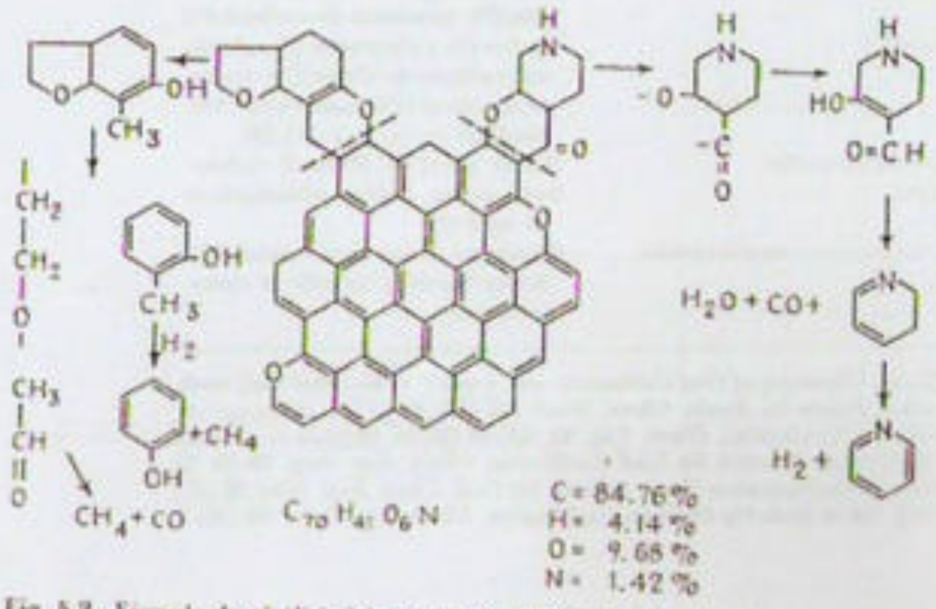


Fig. 5.2. Ejemplo de pirólisis del carbón. (Según Fuchs y Sandhof.)

USOS Y ECONOMÍA. El coque representa el mayor volumen de entre los productos de distilación del carbón. La demanda del coque depende de la demanda del acero. Alrededor del 98% de la producción de alquitrán de hulla se obtiene en hornos de subproducto.[5] Véanse en la tabla 5.2 los datos de productos aromáticos crudos, provenientes del carbón y del petróleo. Hasta hace algunos años, los productos aromáticos crudos y los compuestos puros que se derivaban de ellos se basaban exclusivamente en el alquitrán de hulla. Ahora que la industria del petróleo provee de tantos productos aromáticos, el principal incentivo para destilar carbón está en el coque, utilizado para la producción del acero. Los productos líquidos, que comprenden el alquitrán de huella y el licor de amoniaco, no representan un volumen tan grande como el de los productos sólidos de la destilación del carbón, pero son de importancia para los hornos

[5] *Chemical-recovery* ovens and *slot-type* ovens are also terms in usage.

Tabla 5.2 Producción de alquitrán y de productos crudos de alquitrán en Estados Unidos (en millones de litros, excepto cuando se aclara otra cosa)

Producto	Producción				
	1953	1964	1972	1979	1980
Aceite crudo ligero	1151	941	811	398	602
Aceite ligero intermedio	4.0	20.4	11.0	n.a.*	n.a.
Productos destilados de aceites ligeros					
Benceno, grados con especificaciones e industriales, total	919	2764	4741	6332	7588
Destiladores de alquitrán	122	—	—	—	—
Operadores de hornos de coque	672	450	302	231	192
Operadores de petróleo	239	2314	4439	6101	7396
Tolueno, todos los grados, total	591	1874	3467	3823	3845
Destiladores de alquitrán	17.7	—	—	—	—
Operadores de hornos de coque	156	96.2	55.2	35.0	29.5
Operadores de petróleo	437	1777	3412	3788	3816
Xileno, total	430	1299	2798	3680	3434
Operadores de hornos de coque	37.6	26.9	12.7	5.2	5.1
Operadores de petróleo	359	1272	2786	3675	3429
Nafta solvente, total	59.3	—	—	—	—
Destiladores de alquitrán	35.5	—	—	—	—
Operadores de hornos de coque	23.0	17.0	10.7	5.1	—
Otros productos destilados de aceites ligeros, total	55.5	—	—	—	—
Destiladores de alquitrán	32.4	—	—	—	—
Operadores de hornos de coque	23.1	34.5	26.1	—	—
Bases de piridina cruda, base seca	2.09	1.76	—	—	—
Naftaleno crudo	125	193	186	—	—
Aceites crudos de ácido de alquitrán	—	105	36.8	72.0	61.6
Aceite de creosota, aceite pesado	550	429	527	408	229
Todos los demás productos destilados	70	—	—	—	—
Alquitrán para carreteras	416	211	113	—	—
Alquitrán, usos varios	138	75.6	54.5	51.6	45.5
Brea, t	1712	1706	1244	n.a.	1083
Brea dura, t	645	901	715	—	—

*n.a., no aplicable

†Cuando hay rayas, no existen datos disponibles, usualmente porque la publicación revelaría la producción individual. Esto está prohibido por la ley.

FUENTE: *Synthetic Organic Chemicals*, International Tariff Commission, 1981.

de recuperación química. Todavía se emplea un volumen considerable de alquitrán de hulla como combustible, en techos y en carreteras. Los compuestos aromáticos del petróleo y del alquitrán de hulla se emplean en colorantes, productos intermedios, medicinas, sabores, perfumes, resinas, productos químicos del hule y miles de productos más, indispensabes para la civilización actual.

COQUIZADO DEL CARBÓN

Aunque el coque también puede obtenerse del petróleo (véase Destilados pesados, Cap. 37), los dos principales tipos de procedimiento de coquizado para el carbón eran el de colmena y el de subproducto. El coquizado de colmena es un método obsoleto y primitivo. En los hornos de subproducto, la carga de carbón, cuidadosamente mezclada, es calentada en ambos lados de modo que el calor avance hacia el centro, para producir así piezas de coque más cortas y más sólidas que las hechas en horno de colmena. El aire es excluido para que no haya combustión dentro del horno, ya que el calor es abastecido completamente desde los tubos laterales. Alrededor de 40% del gas del horno, después de haberle eliminado los subproductos, se recircula y quema para el calentamiento inferior de la batería de los hornos, y una parte se aprovecha localmente como gas combustible.

El coquizado de colmena se abandonó en Estados Unidos porque era un proceso pequeño, intermitente, que producía un alto grado de contaminación. Todavía se emplea en algunos países.

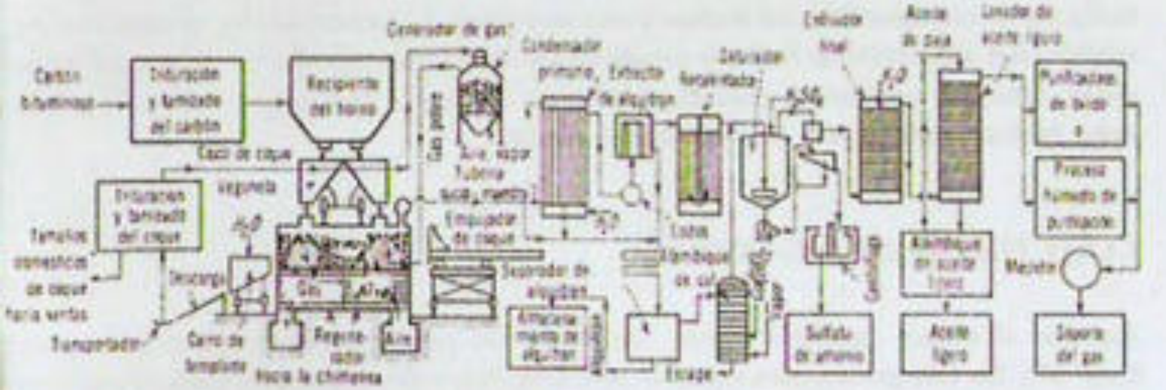
COQUIZADO DE SUBPRODUCTO. El horno de subproducto para coque es una cámara angosta, por lo general de unos 11 a 12 m de longitud, 4 m de alto y estrechado a lo ancho, con 0.4 a 0.6 m en un extremo y de 0.35 a 0.4 m en el otro. Los hornos pueden preparar de 15 a 25 t de carbón.[6] Estos hornos se emplean sólo para carbonizar grandes cantidades y se construyen en baterías de 10 a 100 hornos. El arreglo general para la operación de un horno de subproducto para coque, con sus diferentes accesorios, seguido por el tratamiento inicial de los subproductos, se describe[7] en la figura 5.3.

El horno de subproducto para coque es una de las estructuras de albañilería más elaboradas y costosas. Se construye poniendo enorme atención en los detalles de ingeniería, de manera que pueda aguantar las graves tensiones a las que se le somete durante su empleo, y que se mantenga hermético aun después de la gran expansión causada por el calentamiento. El bloque del horno se construye con ladrillo refractario, con tubos de calentamiento entre los hornos de coquizado, como se muestra en la figura 5.4.

El horno para un subproduco particular, opera de modo intermitente; cada horno se acciona y detiene en tiempos diferentes, de modo que la operación de todo el bloque produce continuamente gas de buena composición promedio. Una carga de carbón finamente triturada se suelta desde una vagoneta, a través de unos agujeros de

[6] t = 1000 kg.

[7] Lowry, op. cit., chap. 11, p. 461 (121 references) and Elliott, op. cit.



A fin de producir: 0.28-0.35 Mm^3 de gas de 20.5 MJ/m^3; 700 kg de coque; 38 L de alquitrán; 11.4 kg de sulfato de amonio; 7.6-15.2 L de aceite ligero, se requieren los siguientes materiales.

Carbón bituminoso	1 t	Vapor	200-600 kg
Ácido sulfúrico (60 Bé)	12.5 kg	Electricidad	25 MJ
Cal	0.75-1 kg	Mano de obra directa	0.8-1.3 horas-trabajo
Agua	4150-5000 L		

Fig. 5.3. Procedimientos para los subproductos de un horno de coque.

carga (en general cuatro, aunque el diagrama de flujo generalizado de la Fig. 5.3 muestra sólo dos) en la parte superior, hacia dentro del horno, en donde las paredes se hallan a 1100°C, aproximadamente. La superficie del carbón en el horno se nivela y después se cierran los agujeros de carga. El calor se retira y la carga se deja en el horno hasta que esté completamente coquizada y haya cesado la evolución de materia volátil. La temperatura promedio en el centro de la carga, al finalizar el periodo de calentamiento es, por lo general, de unos 980°C, y la temperatura promedio del tubo es alrededor de 1290°C. Las temperaturas varían según las condiciones de operación, el tiempo de coquizado, la anchura del horno, el tipo de carbón, el contenido de humedad y la finura de su división. Los hornos de subproducto ya no se operan para producir grandes volúmenes de alquitrán de hulla en alto grado o de gas, sino para hacer el coque de horno de mejor calidad para las acerías. Al terminar el tiempo de coquizado (aproximadamente 17 h) se abren las puertes situadas a final del horno, y toda la masa, al rojo, es empujada hacia fuera del horno, de un extremo al otro en menos de un minuto, por medio de un ariete accionado eléctricamente. El coque se vacía en un carro de templado, que contiene la carga de un horno. El coque se templa con agua para enfriarlo y evitar que se incendie. En algunas plantas de la U.R.S.S. y Japón, se aplica un sistema de "templado en seco", mediante el cual se recupera parte del calor sensible.

El gas de la distilación destructiva del carbón, junto con las partículas líquidas arrastradas, sube a través de un cuello de ganso de hierro fundido hasta una tubería horizontal de acero, que está conectada con todos los hornos en serie. Esta línea se conoce como tubería maestra colectora y, a veces, como tubería maestra hidráulica. A medida que sale el gas de los hornos, se le rocía con una solución débil de amoniaco en agua. Esto condensa parte del alquitrán y del amoniaco. Los líquidos obtenidos se mueven a través de la tubería maestra, junto con los gases, hasta llegar a un tanque de asentamiento, en el que se efectúa la separación de acuerdo con la densidad. Parte del

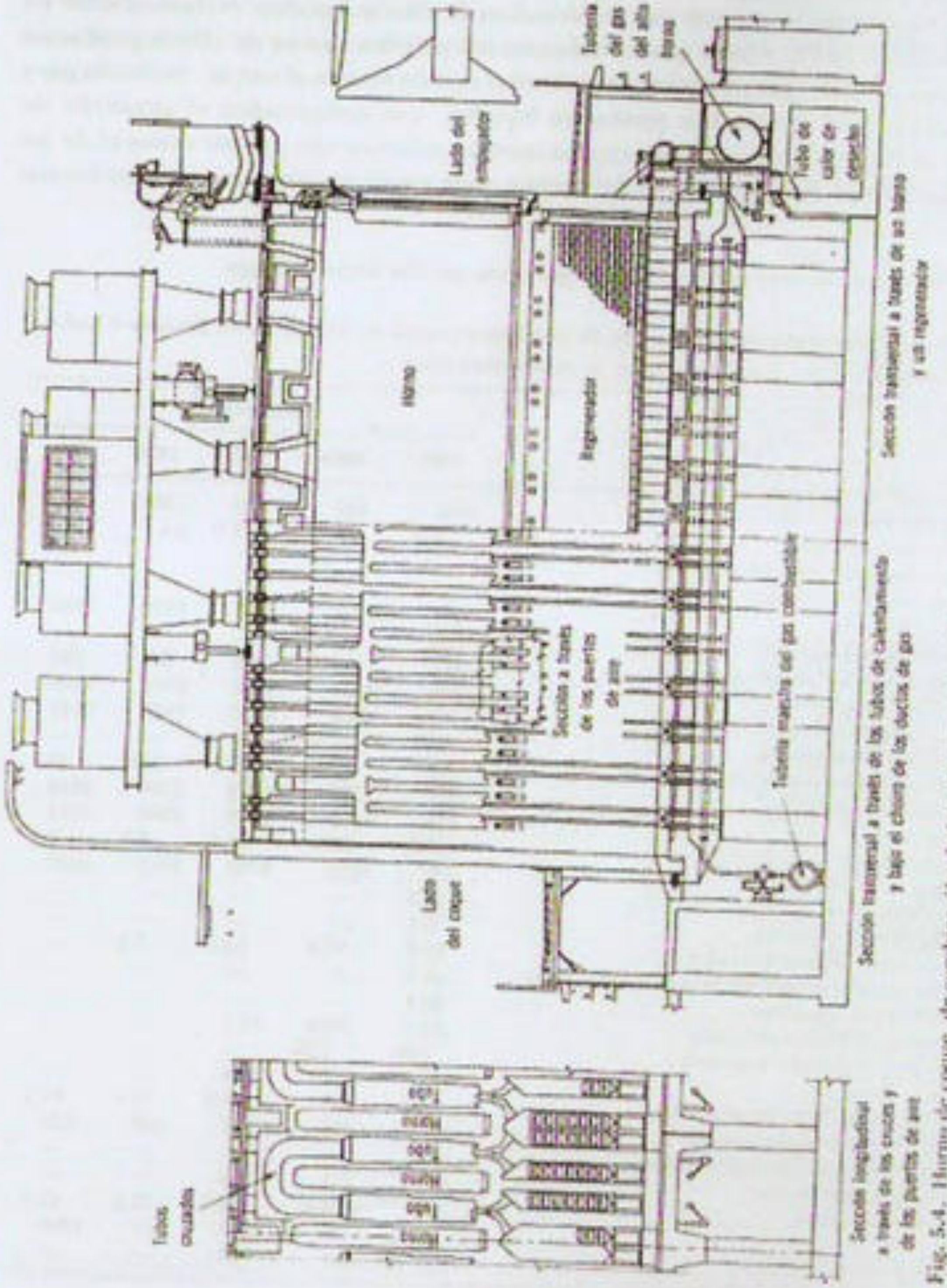


Fig. 5.4. Horno de coque, de combinación de jet inferior de bajo diferencial con recirculación de gas de desecho, Koppers-Becker. (*Koppers Co., Inc.*)

licor de amoniaco se bombea de regreso hacia las tuberías para ayudar en la condensación; el resto va al destillador de amoniaco (Fig. 5.5), en el que se libera para alguna combinación química posterior en el saturador. Todo el alquitrán fluye hacia los tanques de almacenamiento, para los destiladores de alquitrán o como combustible.[8]

La figura 5.3 puede dividirse en diferentes pasos para representar el flujo de material a través de las piezas de equipo en donde tienen lugar las operaciones físicas apropiadas a las conversiones químicas. Por lo tanto, la figura 5.3 puede detallarse mediante las siguientes secuencias:

El carbón se transfiere, tritura y tamiza.
Se coloca en un horno caliente y vacío.
Se transforma químicamente en coque y en productos volátiles, por pirólisis.

[8]Lowry, op. cit., p. 462, for other types of ovens.

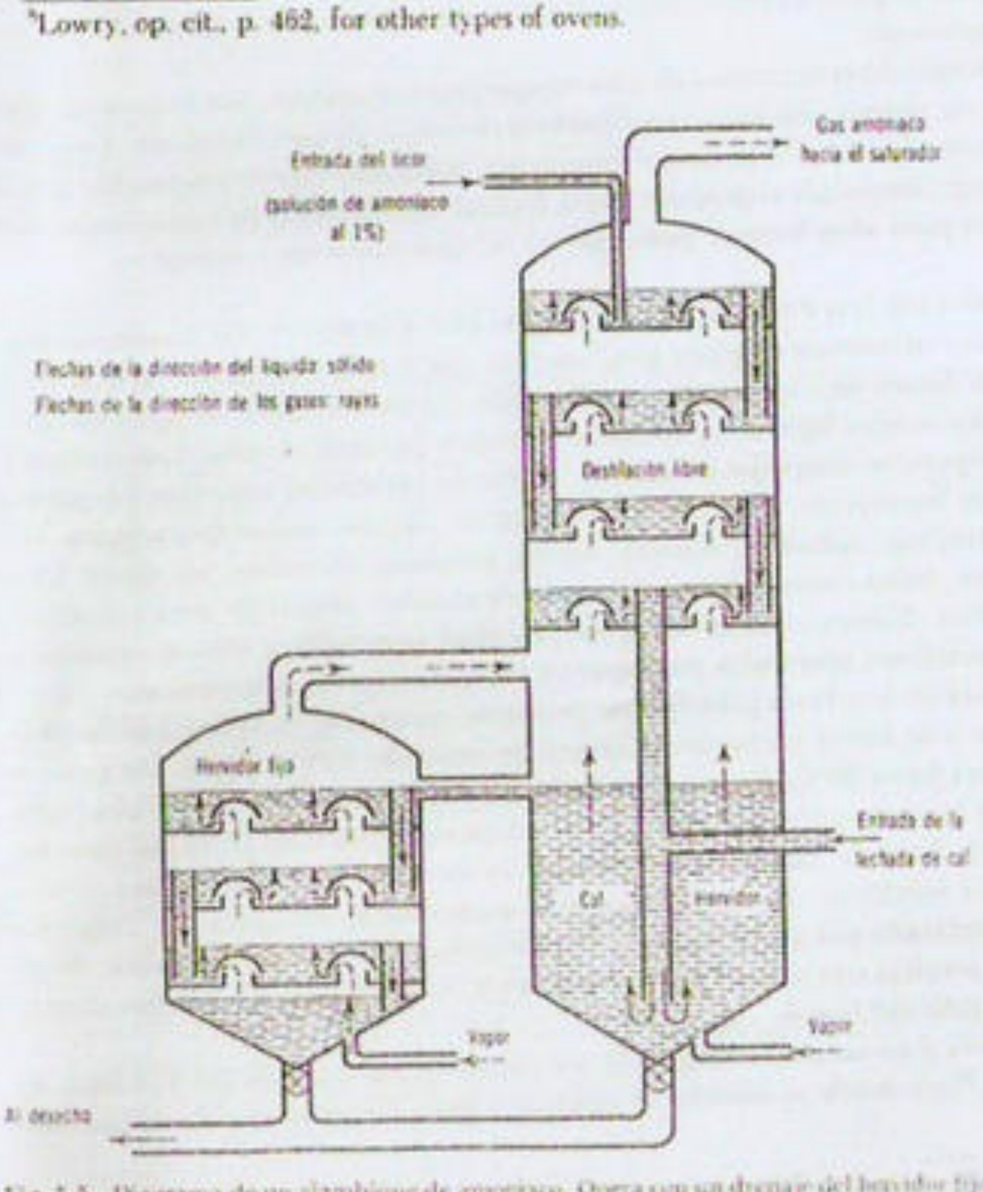


Fig. 5.5. Diagrama de un alambique de amoniaco. Opera con un drenaje del hervidor fijo lo suficientemente abierto para evitar la acumulación de licor en esta sección. El drenaje del hervidor de la cal permanece cerrado, excepto para su limpieza.

El coque caliente se empuja hacia afuera del horno, se templa y transporta.
Los productos condensables de la destilación se licuan y colectan en la tubería hidráulica maestra.
El gas sucio se enfría y se extrae el alquitrán.
El amoniaco se extrae del gas como sulfato de amonio.
El gas se enfría y se le retira el benceno y el tolueno, por absorción en aceite residual.
Se elimina el ácido sulfhídrico.
El gas purificado se mide y envía a los consumidores.

El alquitrán separado de la tubería maestra de recolección y de los extractores de alquitrán o de los precipitadores electrostáticos, se sedimenta del licor de amoniaco y, junto con el aceite ligero, es sujeto a las secuencias representadas en el diagrama de flujo (Fig. 5.6). El alambique de tubos es del tipo de calentamiento radiante. La entrada de alimentación del alquitrán crudo puede observarse en la parte inferior derecha. El alquitrán se filtra y bombea a través del cambiador de calor de reflujo, de vapor-alquitrán, del economizador, del cambiador de calor de alquitrán hasta la parte más alta del tercio inferior de la columna de destilación y es secado por el fondo, hacia las bombas de circulación y hacia dentro del alambique de tubos (en donde el alquitrán crudo se une con 4 a 5 volúmenes de la brea que circula y sigue finalmente hasta cerca de la parte superior de la columna de destilación). Los vapores, destilados al vapor y sobrecalentados, pasan por arriba, desde la parte superior de la columna de destilación de tipo charola, entran al fondo de la columna de fraccionamiento de casquetes de burbujeo, y se separan en cuatro fracciones, 1, 2, 3, 4, con un residuo, 5, que sale por el fondo de esta columna de fraccionamiento. El alquitrán producto, 6, cae en cascada desde la parte superior de la columna de destilación, a través de la sección sobrecalentada de vaporización para establecer la dureza deseada del alquitrán y para separarlo de los aceites volátiles en punto de ebullición más elevado. Después, se saca de encima de la mitad de la columna de destilación y se conduce a través del intercambiador de alquitrán hasta el depósito de almacenaje.

	Producto	Punto de ebullición °C
Corriente lateral 1	Aceite ligero	a 170
Corriente lateral 2	Ácido carbólico	170-205
Corriente lateral 3	Aceite de naftaleno	205-240
Corriente lateral 4	Creosota o aceite de lavado	240-280
Residuo 5	El residuo o antraceno	270-340
Brea 6	Residuo o brea	325-400

Existen bombas de vapor de reserva, por si se presenta la eventualidad de que fallen las bombas accionadas por motor. El principio de Wilton de recirculación de la brea caliente a 350°C, mezclada con el alquitrán crudo a 120°C, elevada la temperatura de la brea-alquitrán que sale del alambique de tubos hasta sólo 350°C y evita la desintegración térmica y la vaporización en el alambique de tubos.

Los hornos Koppers-Becker son los más frecuentemente usados, entre los de tubos verticales, en Estados Unidos. La elevación se indica en la figura 5.4. Todos estos hor-

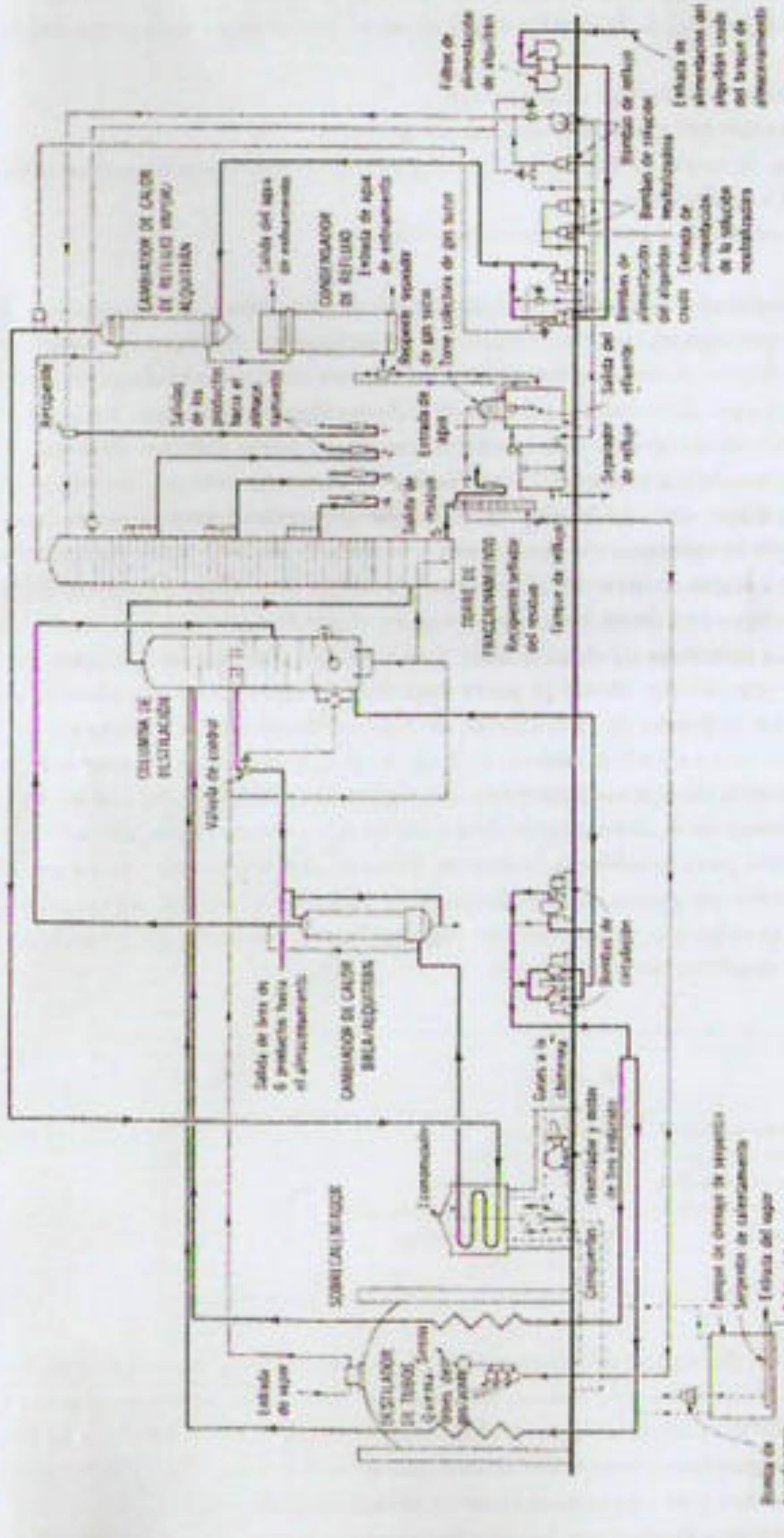


Fig. 5.6 Diagrama de flujo de la destilación continua del alquitrán de hulla (sin deshidratación del alquitrán). (*Chemical Engineering, Wilson Ltd., London. Para mayores detalles véase la literatura de dicha compañía.*)

nos son del tipo regenerativo y tiene regeneradores de calor individuales, por lo general, de lado a lado, debajo del horno. El gas se quema hacia arriba, cruza por encima de la parte superior del horno, baja del otro lado y sale a través del horno regenerador de abajo. El flujo de aire y de gas de desecho se invierte, de lado a lado, cada media hora.

El coque y el carbón de leña pueden elaborarse mediante procesos continuos, pero los productos líquidos y el coque formados difieren notablemente de los productos obtenidos en un horno de subproducto.

La carbonización a baja temperatura parecía promisoria en un momento dado como método para producir gas combustible y carbón reactivo, que es útil como combustible sin humo para la calefacción doméstica. Varios procesos continuos, por ejemplo, la retorta Lurgi-Spulgas, han tenido cierto éxito en Europa. En Estados Unidos, nunca ha prosperado una gran demanda por los líquidos de baja temperatura, y la brea no se ha popularizado como combustible doméstico, por lo que estos procesos no han evolucionado.

Los carbonizadores continuos de alta temperatura se operan, por lo general, para producir gas de síntesis con bajos rendimientos de coque (véase el Cap. 6). Es posible producir coque de alta temperatura finamente triturado con reactores de gas de síntesis, y luego compactar el producto para formar aglomerados de coque metalúrgico (*formcoke*) para altos hornos, pero esto no es, generalmente rentable.

RECUPERACIÓN DE LOS PRODUCTOS QUÍMICOS DEL CARBÓN.[9] La mezcla gaseosa que sale del horno consiste en gases permanentes que forman el gas de carbón final, purificado, de horno de coque, para combustible, junto con vapor de agua condensable, alquitrán, aceites ligeros, y partículas sólidas de polvo de carbón, hidrocarburos pesados y compuestos complejos de carbón. Entre los productos importantes que son recuperables de los vapores, están: benceno, tolueno, xilenos, aceites de creosota, cresoles, ácido cresílico, naftaleno, fenoles, xiloles, piridina, quinolina, así como breas medias y duras, útiles como aglutinantes para electrodos, alquitrán para cambios o brea para techos. Existen muchos otros en cantidad apreciable y sólo se espera encontrarles aplicaciones adecuadas para que su recuperación sea económicamente posible. El gas pasa de la tubería principal de producto sucios (Fig. 5.3) hacia el condensador primario y se enfría a una temperatura de cerca de 75°C . Aquí, los gases se enfrían con agua hasta 30°C. El gas se conduce a un aspirador, que sirve para comprimirlo. Durante la compresión, la temperatura del gas sube hasta 50°C. El gas pasa hacia un extractor final de alquitrán, donde éste es arrojado por impactación contra unas superficies metálicas. En la plantas más modernas el extractor de alquitrán puede ser reemplazado por precipitadores electrostáticos. Al salir del extractor de alquitrán, el gas arrastra tres cuartos del amoniaco y 95% del aceite ligero originalmente presentes al salir del horno.

El gas se lleva a un saturador (Fig. 5.3) que contiene una solución del 5 al 10% de ácido sulfúrico,[10] en donde se absorbe el amoniaco para formarse sulfato de amonio

[9]Details of this recovery of the many coal chemicals are to be found in Lowry, op. cit., p. 618; for tar processing and light oil processing see ECT, 3d ed., 1982.

[10]At the start of a charge the acid concentration is often as high as 25%, but

cristalino. El gas alimenta al saturador, recipiente cerrado recubierto de plomo o de acero inoxidable, a través de un distribuidor estriado por debajo de la superficie del líquido ácido. La concentración del ácido se mantiene por adición de ácido sulfúrico de 60°Bé, y la temperatura se mantiene a 60°C por el recalentador y el calor de la neutralización. El sulfato de amonio cristalizado se extrae del fondo del saturador por medio de un eyector de aire comprimido o por una bomba centrífuga, y se escurre so- bre una mesa, de la cual regresa el licor madre hacia el saturador. La sal se seca en una centrífuga y se envasa, generalmente en sacos de 50 kg (Cap. 18).

El gas que sale del saturador se encuentra cercano a 60°C; se lleva a los enfriado- res o condensadores finales en donde se lava con agua hasta que su temperatura sea de 25°C. Durante este enfriamiento, algo del naftaleno se separa y se arrastra con el agua residual y luego se recupera. El gas se pasa a un lavador con aceite ligero o con benzol (Fig. 5.3), a través del cual el medio absorbente, una fracción pesada del petróleo co- nocida como aceite residual de color de paja, o a veces, un aceite de alquitrán de car- bón, se hace circular a 25°C. El aceite residual se rocía en la parte superior de la torre de absorción, mientras que el gas fluye hacia arriba a través de la torre. La mayoría de los lavadores emplean alguna forma de empaque metálico para aumentar el área su- perficial de contacto, aunque primero se usa unas rejillas de madera. Se deja que el aceite residual absorba entre el 2 y el 3% de su peso, del aceite ligero, con una eficacia de cerca del 95% del vapor del aceite ligero en el gas.

El aceite residual enriquecido, después de ser calentado en cambiadores de calor por los vapores del alambique de aceite ligero, y después por aceite caliente desbenzo- lizado que fluye hacia afuera del alambique, se hace pasar a la columna de separa- ción, en donde el aceite residual que fluye hacia abajo se pone en contacto directo con vapor vivo. Los vapores del aceite ligero y el vapor pasan hacia arriba desde el alambi- que, a través del cambiador de calor antes mencionado y hacia adentro de un conden- sador y un separador de agua. El aceite residual, pobre o separado, se devuelve a tra- vés del cambiador de calor hacia los lavadores. Después de separar el gas de su amo- niaco y su aceite ligero, se le retira el azufre en cajas purificadoras, que contienen óxi- do de hierro sobre virutas de madera, o por medio de una solución de etanolamina

Tabla 5.3 Rendimientos aproximados por tonelada métrica de carbón carbonizado
(Dependiendo del carbón y de las condiciones usadas)

	Alta temperatura kg	Baja temperatura kg
Coque de horno	715	—
Cisco de coque	46.5	—
Semicoque (12% de productos volátiles)	—	720
Alquitrán	59	75
Sulfato de amonio	10	9
Aceite ligero (extraído del gas por lavado con aceite: (véase Tabla 5.4)	10	8
Gas	1750	125

*Nótese que 4 kg de sulfato de amonio técnico es equivalente a 1 kg de amoniaco.
[illegible] *Ind. Eng. Chem.* 48 352 (1956). Ver también Fig. 5.3.

(Girbotol) en torres lavadoras, lo que constituye el mejor método en la actualidad. Estos procedimientos están descritos en forma muy completa en los capítulos 6 y 7.

En un procedimiento alterno,[11] se usan fosfatos de amonio para absorber el amoniaco. El $NH_4H_2PO_4$ absorbe amoniaco para formar más fosfatos alcalinos, como el $(NH_4)_2$ HPO_4 y $(NH_4)_3PO_4$, que son regresador a su forma original por tratamiento con vapor, liberando así el amoniaco. Éste es el proceso Phosam. En un ciclo típico de absorción, la solución pobre, de un 40% de fosfato (la relación molar de NH_3/H_3PO_4 es inferior a 11.5), absorbe todo, excepto los residuos de NH_3. La solución rica de fosfato de amonio se vuelve a hervir en una torre de destilación, en la que el vapor de NH_3 y una solución pobre de fosfato se separan para usarlas otra vez.

CARBONIZACIÓN A BAJA TEMPERATURA.[12] En este siglo han evolucionado los trabajos experimentales sobre la carbonización del carbón a temperaturas que van de los 400 a los 600°C, con el objetivo principal de obtener rendimientos máximos de productos líquidos y de producir semicoques (breas) que contengan entre 8 y 20% de materia volátil. Nuevamente, las características y los rendimientos de los diferentes productos dependen del carbón, de la temperatura y del tratamiento. En las Tablas 5.3 y 5.4 se muestra la diferencia en el contenido de gas y en el rendimiento de los productos para los sistemas de alta y baja temperatura. La planta Disco en McDonald, Pa., utiliza un proceso de carbonización a baja temperatura[13] y tiene una capacidad diaria para convertir carbón altamente volátil en 800 t de Brea Disco, un combustible doméstico. La brea es vendida y refinada para elaborar aceite de ácido de alquitrán, ácidos de alquitrán, "creosota",[14] y brea combustible. Después de haber eliminado sus productos líquidos, el gas se utiliza para calentar los hornos. La máxima temperatura empleada en este proceso es 570°C.

[11]U.S. Patent 3,024,090.
[12]Lowry, op. cit., chap. 10, p. 395 (135 references).
[13]Lowry, op. cit., p. 439.
[14]Por definición de la American Wood Preservers Association la creosota es un destilado de alquitrán en horno de coque a altas temperaturas.

Tabla 5.4 Variación del gas proveniente de la carbonización del carbón, a baja y a alta temperatura

Gas	Temperatura de coquizado 500°C, %	Temperatura de coquizado 1000°C, %
CO_2	9.0	2.5
C_nH_m	5.0	3.5
CO	5.5	8.0
H_2	10.0	50.0
CH_4 y homólogos	65.0	34.0
N_2	2.5	2.0

DESTILACIÓN DEL ALQUITRÁN DE CARBÓN

El alquitrán de carbón es una mezcla de muchos compuestos químicos, la mayor parte aromáticos, que varía ampliamente en su composición (Fig. 5.2 y 5.7). Es un subproducto de la destilación destructiva o pirólisis del carbón. La mayor parte del alquitrán en Estados Unidos se produce como un subproducto de la manufactura del coque para altos hornos. La calidad y cantidad de alquitrán de esta operación varía, según la velocidad de producción de los hornos y de la naturaleza del carbón empleado. La gravedad específica varía entre 1.15 y 1.2, y la cantidad de alquitrán varía entre 30 y 45 L de alquitrán por tonelada métrica de carbón. En la figura 5.7 se indica la composición típica de un alquitrán ligero. El producto final de la destilación del alquitrán de carbón es la brea (Fig. 5.6), que generalmente representa más del 60% del alquitrán crudo. El objetivo de la destilación es preparar un producto final comercial, con la separación de productos valiosos en cortes útiles. En una refinería moderna, equipada con una columna de fraccionamiento (Figs. 5.6 y 5.8) para la destilación primaria, estos productos deben estar exactamente fraccionados, por lo general, con un mínimo de traslape. El proceso debe ser también económico, en lo que respecta a lo térmico, y el horno (Figs. 5.6 y 5.9) debe estar diseñado y construido de modo que las reparaciones y el consumo de combustible sean mínimos. Ningún producto excede del 0.5% del crudo.

MÉTODOS DE DESTILACIÓN. A través de los años, se han registrado avances en la destilación del alquitrán de hulla. Estos progresos pueden dividirse en tres clasificaciones generales:

1. El alambique intermitente de 10 000 a 30 000 L (obsoleto, pero hay todavía algunos en operación), ha sido mejorado y usado para obtener productos finales especiales, como el esmalte de tuberías (Fig. 5.9).
2. El alambique continuo, con una sola columna de destilación, que utiliza corrientes laterales (Fig. 5.9).
3. La unidad continua, que utiliza múltiples columnas con rehervidores (Fig. 5.8). La recirculación del residuo mejora la operación.

La aplicación de técnicas derivadas de la industria del petróleo ha reducido los costos y ha mejorado notablemente la pureza de los productos.

PRODUCTOS DE DESTILACIÓN. La práctica moderna, ejemplificada por el alambique de tubos y las columnas de fraccionamiento, produce hoy fracciones tan limpiamente cortadas que rara vez se requiere una purificación posterior. En la figura 5.6 se exhiben las fracciones obtenidas en una destilación común, las que varían con el alquitrán de hulla y las condiciones dadas.

1. Los aceites ligeros comprenden, usualmente, el corte hasta 200°C. Primero se fraccionan en forma cruda y se agitan a baja temperatura con ácido sulfúrico concentrado, se neutralizan con sosa cáustica y se redestilan para producir benceno, tolueno y algunos homólogos (Tabla 5.5).

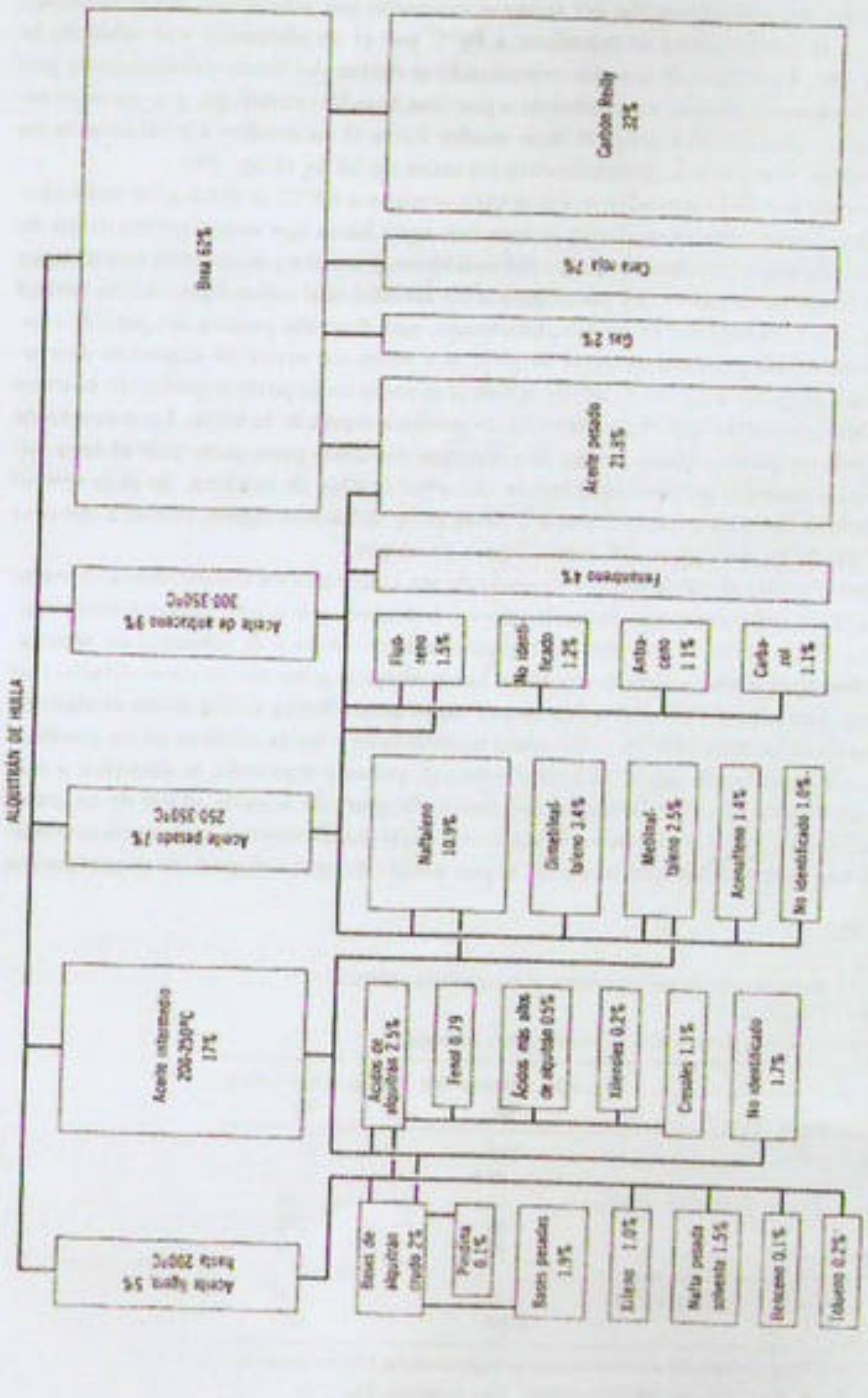


Fig. 5.7. Productos principales del alquitrán de hulla. Los destilados del alquitrán de hulla crudo, cómo se obtienen en la práctica y los productos derivados de ellos. Los rendimientos en porcentaje, mostrados y representados por el área de los rectángulos, son valores promedio basados en el alquitrán original. Los rendimientos varían con diferentes condiciones y con diferentes carbones. El análisis de otro alquitrán de hulla, de gravedad específica entre 1.1 y 1.2, es el siguiente: benzol y toluol (benceno y tolueno crudos) 1.0%; otros aceites ligeros, 0.7%; fenol, 0.5%; cresoles, 0.3; naftaleno, 4.5%; aceite de creosota, 28.3%; antraceno, ...

Fig. 5.8. Columna de destilación fraccionada (altura de 45 m) en Clairton, Penn., que produce benceno, tolueno y xilenos de alta calidad. (U. S. Steel Co.)

2. Los aceites intermedios o aceites de creosota, en general, constituyen la fracción entre 200 y 250°C, que contiene naftaleno, fenol y cresoles. El naftaleno se asienta al enfriarse, se separa por centrifugación y se purifica por sublimación. Después de eliminar el naftaleno, el fenol y otros ácidos de antraceno[13] se obtienen por extracción con solución de sosa cáustica al 10% y con neutralización, o "rociándolo" con dióxido de carbono. Éstos se destilan fraccionadamente.

3. El aceite pesado representa la fracción entre 250 a 300°C, o bien puede dividirse entre el aceite intermedio y el de antraceno.

4. El aceite de antraceno es, usualmente, la fracción entre 300 y 350°C. Se lava con varios solventes para eliminar el fenantreno y el carbazol; el sólido remanente es antraceno.

USOS VARIADOS DEL ALQUITRÁN DE HULLA. Una fracción sustancial del antraceno de hulla producido, aún se utiliza como combustible. El antraceno se utiliza también

[13] "Alquitrán ácido" en el lenguaje de los destiladores de alquitrán, equivale a fenol y homólogos, solubles en sosa cáustica.

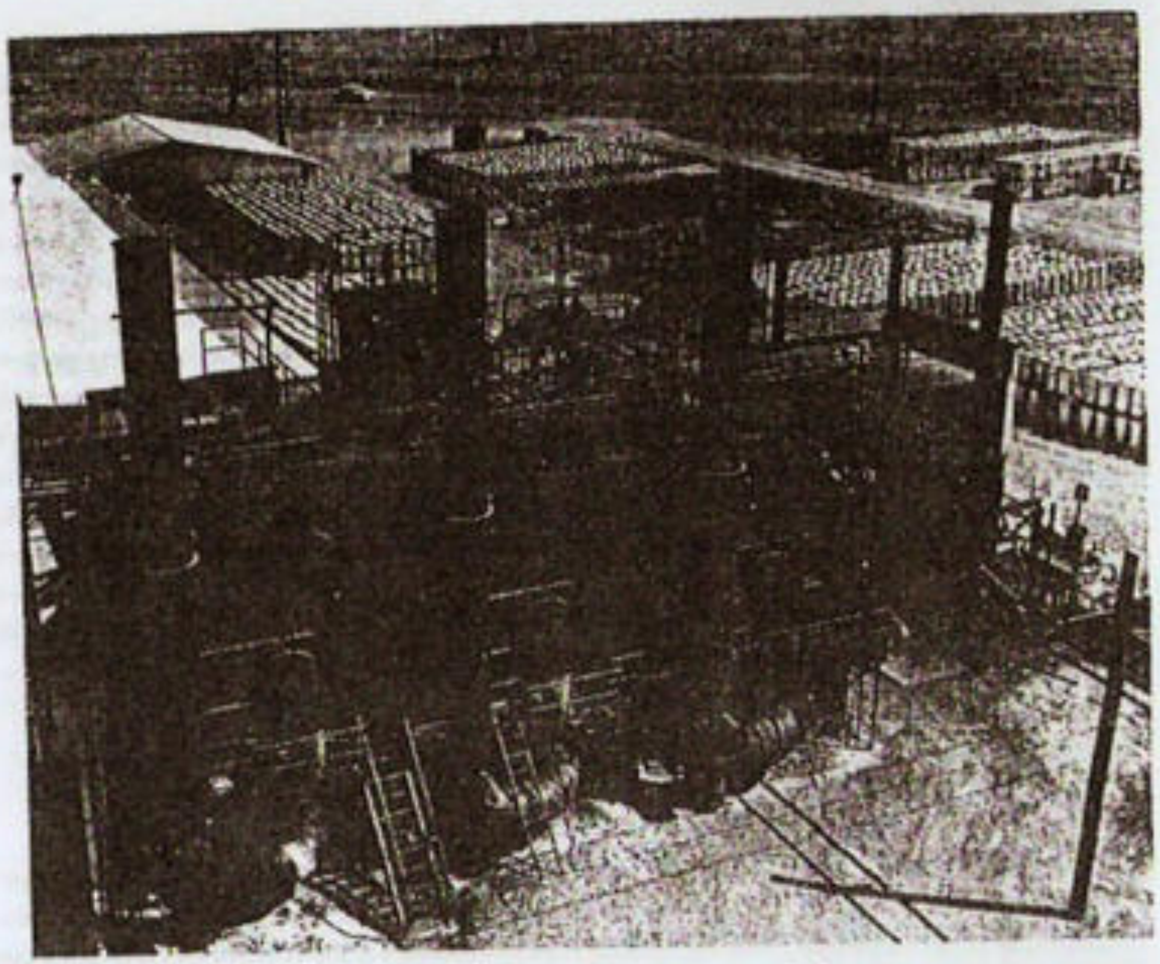


Fig. 5.9. Alambiques de destilación de alquitrán, intermitentes y agitados.

para las carreteras y los techos. Para estos propósitos, el antraceno se destila hasta el punto en que comienza la descomposición térmica. Este "antraceno base" es entonces aceitado de nuevo (diluido) con aceite de creosota para asegurar un secado rápido satisfactorio. Los antracenos semejantes se emplean para impregnar el fieltro y el papel para materiales a prueba de agua.

Tabla 5.5 Composición típica del aceite ligero del gas[a]

	kg/t
Benceno	15.2
Tolueno	3.9
Xilenos y nafta ligera solvente	2.4
Pérdida por lavado ácido (sobre todo productos insaturados)	1.3
Hidrocarburos pesados y naftaleno	2.2
Aceite de lavado	1.8
Aceite ligero crudo total	26.5
Fracción pura de motor	20.6

[a] Calculado a partir de Lowry, op. cit.

FRACCIONAMIENTO Y PURIFICACIÓN DE LOS PRODUCTOS QUÍMICOS DEL ALQUITRÁN DE HULLA. Debido, en gran parte, a la competencia actual por los productos químicos aromáticos producidos a partir del petróleo (Cap. 38), el interés en los productos aromáticos del carbón ha decrecido en forma temporal (véase tabla 5.2, para los productos principales). Hace tiempo, el alquitrán de hulla era la única fuente de piridina; sin embargo, los procesos sintéticos en los que se emplea aldehído y amoniaco surten ahora la creciente demanda. Esto es cierto también respecto del fenol (Cap. 34). En Europa,[16] donde hay mucho carbón y poco petróleo, hay interés continuo en los productos químicos del carbón. En la tabla 5.6 se listan algunos productos químicos sólidos que podrían obtenerse del alquitrán de hulla. El producto de mayor potencial es el fenantreno (el segundo material más abundante en alquitrán de hulla), del cual Franck estima que en el mundo occidental pueden recuperarse 250 000 t por año. En cuanto se le encuentren empleos rentables. Esto se basa en una recuperación total de 10^7 t de alquitrán crudo con un rendimiento de 50%. La antraquinona (Cap. 39) es la base de muchos colorantes de tina, pero es más barato sintetizarla (Cap. 39) del anhídrido ftálico que oxidar el antraceno.

CARBÓN PARA PRODUCTOS QUÍMICOS

En esta sección se considera el resto de los proceso listados en la tabla 5.1, excepto aquellos reservados para ser tratados en otros capítulos. En todos los casos, otros detalles están disponibles en las referencias, especialmente en los volúmenes editados por Lowry y Elliot.

La extracción de solventes de los carbones y los lignitos ha sido llevada a cabo a temperaturas por debajo y por encima de 300°C, con una hidrogenación suave y sin

[16]Franck, The Challenge in Coal Tar Chemicals, *Ind. Eng. Chem.* **55** (5) 38 (1963); many coal chemicals described. West, Nonfuel Chemicals from Coal, *Ind. Eng. Chem.* **62** (11) 28 (1970).

Tabla 5.6 Algunos constituyentes importantes del alquitrán de hulla europeo

Compuesto	%	Compuesto	%
Naftaleno	10	Difenilo	0.4
Fenantreno	5	Indol	0.2
Fluoranteno	3.3	2-Fenilnaftaleno	0.3
Pireno	2.1	Isoquinolina	0.2
Fluoreno	2.0	Quinaldina	0.2
Criseno	2.0	Acridina	0.6
Antraceno	1.8	Fenantridina	0.2
Carbazol	1.5	7,8-Benzoquinolina	0.2
2-Metilnaftaleno	1.4	Tianafteno	0.3
Dibenzofurano	1.0	Sulfuro de difenileno	0.3
1-Metilnaftaleno	1.0		

FUENTE: *Ind. Eng. Chem.* **55** (5) 38 (1963).

ella. La extracción simple del carbón a bajas temperaturas casi no produce compuestos de valor,[17] excepto por la cera de montana y, aun ésta se obtiene de manera más barata mediante los lignitos procesados. Con frecuencia, se emplea el término "extracción por solventes" en forma errónea, para describir el tratamiento a alta temperatura que, de manera simultánea, despolimeriza e hidrogena el carbón; con mayor propiedad, la mayoría de los procesamientos por solventes que se le dan al carbón debería recibir el nombre de solvólisis [véase "Solvent Refined Coal (SRC), "Cap. 4]. Dow Chemical Co.,[18] ha experimentado con oxidación cáustica y ha obtenido ácidos aromáticos de carbón, polifuncionales y de alto peso molecular, para lo que se ha encontrado un empleo limitado en el fraguado térmico de resinas y en las películas solubles en agua. La recuperación[19] del azufre del carbón es difícil pero se incrementa. En los países en que faltan las materias primas del azufre que se han encontrado en Estados Unidos (H_2S de los gases y azufre de los domos de sal), la pirita se ha recuperado del carbón y se utiliza en cantidades superiores a 10 000 t por año en Inglaterra y en Alemania. La sulfonación[20] se ha empleado dentro de ciertos límites, en la manufactura de resinas de intercambio iónico para el ablandamiento del agua.

HIDROGENÓLISIS (HIDROGENACIÓN-PIRÓLISIS). En Estados Unidos y en otros países se han llevado a cabo muchas investigaciones experimentales[21] sobre la hidrogenación directa y catalítica del carbón. La mayoría de estos procesos son realmente hidrogenólisis o hidrogenaciones (metanación) de los productos de la pirólisis del carbón. Fueron calculados para producir gas con alto valor calorífico que compitiera con el gas natural, o para producir combustible para motores en los países carentes de petróleo. De lo anterior resultó un gas de ese tipo, pero a un alto costo y como residuo, una gran parte de carbón. Los objetivos de utilizarlo como combustible en motores eran, sobre todo, para las demandas en tiempos de guerra, con excepción de Sudáfrica.[22]

El actual ataque al carbón, para asegurar otros productos químicos que fueran más baratos que el carbón, tiende a seguir la hidrogenación y otros procesos, que con frecuencia se agrupan como "refinación del carbón", para combinarlos con separación líquida, coquizado e hidrodesintegración en presencia de hidrógeno, sin dirigirlos hacia la total y antieconómica hidrogenación del carbón.

INVESTIGACIÓN DEL CARBÓN. Varias agencias del gobierno de Estados Unidos alientan la investigación sobre la preparación y aprovechamiento del carbón e, incluso, su utilización química. La inversión en este trabajo pasa del gobierno a la industria privada cuando el sentido de urgencia disminuye y la crisis energética se vuelve menos aguda y más familiar. La crisis de energía de 1973-1974, la creciente demanda de Esta-

[17]Future for Fossils, *Chem. Week* **115** (15) 46 (1974).

[18]Montgomery, Coal Acids, *Chem. Eng. News* **37** (37) 96 (1959), Perry, op. cit.; Burke, op. cit.

[19]Manderson, The Emerging Sulfur Outlook, *Chem. Eng. Prog.* **72** (7) 25 (1976).

[20]Broderick and Bogard, *U.S. Bur. Mines Rep. Invest.*, 3559, 1951; Lowry, op. cit., p. 1091.

[21]Farber, Pipeline Coke-Oven Cl...

dos Unidos por combustible, así como el aumento cuadriplicado del costo del petróleo, hicieron pensar en la utilización del carbón como combustible, en lugar del petróleo.[23] Parece que será sólo cuestión de tiempo para que el carbón reemplace una cantidad importante de petróleo como materia prima generada en Estados Unidos. El paso de la economía con base en el petróleo, a una economía con base en el carbón requerirá una inversión en plantas mucho mayor que la inversión acostumbrada en la industria del petróleo. El alcance de un cambio de esta naturaleza deja perpleja a la imaginación.

REFERENCIAS SELECTAS

Berkowitz, N.: *An Introduction to Coal Technology*, Academic, New York, 1979.
Block, C. C.: *Coal Information Sources and Data Bases*, Noyes, Park Ridge, N.J., 1980.
Coal I, Coal II: Current Advances in Coal Chemistry and Mining Techniques, MSS Information Corp., 1976.
Editors of Chemical Engineering Progress: *Coal Processing Technology* 6 volumes, AIChE, New York, 1974-1981.
Eliot, R. C.: *Coal Desulfurization Prior to Combustion*, Noyes, Park Ridge, N.J., 1978.
Elliott, M. A. (ed.): *Chemistry of Coal Utilization*, Wiley-Interscience, New York, 1981.
Richardson, F. W.: *Oil from Coal*, Noyes, Park Ridge, N.J., 1975.
Swann, P. D. et al.: *Extraction of Useful Chemical Derivatives from Coal*, MSS Information Corp., 1976.
Wheelock, T. D. (ed.): *Coal Desulfurization: Chemical and Physical Methods*, ACS, Columbus, Ohio, 1977.
Whitehurst, D. D. (ed.): *Coal Liquefaction Fundamentals*, ACS, Columbus, Ohio, 1980.

[23]Chemicals from Coal: Best Bet in Energy Crisis, *Chem. Week* 114 (24) 11 (1974); The Coke Oven Revisited, *CHEMTECH* 5 (10) 618 (1975).

Capítulo

Gases combustibl

Durante la década de 1950, hubo un cambio profundo de grandes proporciones industria del gas combustible, que incluyó el dominio de los extensos mercados d natural. Éste había bajado de precio debido a la instalación de gasoductos que ab ban todo el país y provenían de los grandes campos de gas para los numerosos h y factorías de Estados Unidos. Las demandas pico en invierno son satisfechas p aprovechamiento del gas natural almacenado en los pozos productores agotad subsuelo próximo, por la utilización del gas natural licuado (GNL), por el uso d líquido del petróleo (GLP) o por la producción pico. El gas líquido de petróleo bién cubre las necesidades en áreas donde no llegan los gasoductos. La convenie limpieza y precio razonables del gas natural, han sido una bendición para los dounidenses. Este cambio ha restringido de manera competitiva el gas de horno que a las áreas donde se elabora el coque de carbón para las industrias del acer fundición (Cap. 5). Esta competencia ha disminuido el gas de agua, sobre todo s en la producción pico del gas y del gas de síntesis (Cap. 7). El gas pobre y el de r de carbón, también tienden a desaparecer en Estados Unidos.

La necesidad de un proceso de gas de carbón para disminuir la demanda se el a fines de la década de 1960 con la aceptación general del gas natural licuado método seguro para almacenar gas natural donde no había almacenes subterr disponibles. Un sistema de propano-aire continúa usándose durante los periodos ta demanda, cuando sólo se requieren volúmenes adicionales de gas relativamen queños. En la tabla 6.1 se resumen la composición y los valores coloríficos de los combustibles. La selección, en cualquier caso, depende de la composición, el calorífico, y el costo de producir y distribuir el gas. El contenido de calor de un la sumatoria de los calores de combustión de sus constituyentes y puede calcula forma muy exacta a partir de estos valores. En la tabla 6.2 se listan los calores de bustión individuales y se explica la variación en los calores de combustión de los dados en la tabla 6.1.

HISTORIA. La primera vez que se registró el uso del gas combustible, fue alre del año 900 d. de C., cuando los chinos transportaron gas natural a través de tu de bambú y aprovecharon el gas para el alumbrado. La primera producción d bón tuvo lugar por 1665, en Inglaterra, y su primer empleo, en 1792, fue con pr tos de iluminación. Empeños similares comenzaron en la ciudad de Filadelfia año de 1796. No pasó mucho tiempo para que las compañías de gas comenzaran ganizarse y la industrialización del gas se convirtiera en un negocio. Los descubrir tos del gas de agua o *gas azul*, en 1780, y del gas pobre, fueron pasos esenciales

Tabla 6.1 Composición porcentual y valores caloríficos de varios gases combustibles

Gas combustible	Gas natural (del centro del continente)	Gas natural (Pennsylvania)	Gas de horno de coque	Gas azul de agua	Gas de agua carburado	Gas pobre bituminoso
Monóxido de carbono	—	—	6.3	42.8	33.4	27.0
Dióxido de carbono	0.8	—	1.8	3.0	3.9	4.5
Hidrógeno	—	—	53.0	49.9	34.6	14.0
Nitrógeno	3.2	1.1	3.4	3.3	7.9	50.9
Oxígeno	—	—	0.2	0.5	0.9	0.6
Metano	96.0	67.6	31.6	0.5	10.4	3.0
Etano	—	31.3				
Iluminadores	—	—	3.7	—	8.9	
Total de MJ/m^3	36	46	21	11	20	5.5

* Tablas más completas, se encuentran en el Perry donde se encuentran más propiedades.

Tabla 6.2 Calores de combustión de los constituyentes comunes del gas natural

Sustancia	MJ/m^3	Btu/ft^3
Metano	37.56	1000
Etano	65.80	1763
Propano	93.65	2510
Butano	121.18	3245
Pentano	149.00	3752

FUENTE: ECT, 3d ed., vol. 11, 1980, p. 636.

desarrollo de la industria del gas. La gran explotación de nuestros campos de gas natural dieron el ímpetu final a la industria de los gases como la conocemos actualmente.

Sin embargo esta explotación ha resultado finalmente en la escasez local de gas natural, la cual empezó aparecer en 1968. En este año y en los que siguieron, el volumen de gas natural proveniente de los pozos era mayor que el volumen del nuevo gas descubierto. Debido a esta reducción en las reservas probadas de gas natural se incrementaron las exploraciones en busca de gas, en tierra firme y en el mar. Estados Unidos exporta e importa cierta cantidad de gas natural licuado, en barcos especialmente construidos, a través de distancias de más de 6400 km. Las exportaciones contratadas antes de que se presentara la escasez, no aumentarán, pero las importaciones se incrementarán considerablemente. Están en operación unas cuantas plantas para gasificar productos del petróleo, pero su número será limitado debido a los déficits de petróleo y a sus altos precios. Se han planeado varias plantas carbón-a-gas. Estas plantas (de petróleo y carbón) producirán gas de calidad gasoducto con alrededor de 37 MJ/m^3.

Se planean nuevos procesos para producir a partir del carbón, gas limpio, con cerca de 5.5. MJ/m^3. También se investigan métodos para gasificar aceite de esquistos, desechos sólidos de los municipios, aguas negras, desechos animales, desechos de productos de la madera y material que se pueda incrementar para ese propósito, como son los árboles y las algas. En Estados Unidos apenas se ha empezado a usar el gas ma-

derado que los nuevos procesos de gasificación[1] gasificarán mayor cantidad del material orgánico en el carbón, que los antiguos procesos.

GAS NATURAL

El gas natural no sólo predomina entre los gases combustibles, sino que se ha convertido en materia prima química muy importante para varias síntesis. Estos productos se presentarán en el capítulo 38, "Productos petroquímicos", así como en otras páginas de este libro, pues con esta importancia ha evolucionado la industria del gas natural (Cap. 7, 8 y 18). Por ejemplo, en 1979 los procesos químicos e industrias asociadas usaron 6.38×10^9 MJ, y la industria del negro de humo y del hollín de lámpara emplearon 32.7×10^9 kJ como gas natural (aproximadamente 37 MJ/m^3). Las compañías químicas más grandes han instalado plantas en Texas o en Luisiana, cerca o precisamente en los campos de gas para abastecer los proceso químicos con el gas natural más barato posible.

USOS Y ECONOMÍA. Las reservas probadas recuperables de gas natural en Estados Unidos,[2] alcanzaron su máxima cantidad a fines de 1967, cuando eran de 8.3×10^{12} m^3. Al finalizar 1980 había declinado a 5.4×10^{11} m^3. El gas alcanzó su producción pico en 1974 con 6.3×10^{11} m^3. En 1980 sólo 5.7×10^{11} m^3 fueron procesados, lo que constituía el 34% de la producción mundial. Se espera que para el año 2000[3] los abastos declinarán a 4.5×10^{11} m^3, y la demanda aumentará de 7.3 a 9.3×10^{11} m^3. Se necesitará un gran aumento en la importanciones y en la producción de gas sintético.

De los 15.8×10^9 MJ vendidos a los clientes en 1979, las ventas a residencias fueron 5.4×10^9 MJ. El cliente de residencia promedio pagó 2.76 dólares por gigajoule; el cliente comercial 2.52 dólares y el cliente industrial, 2.12 dólares. Las ventas comerciales ascendieron a 2.6×10^9 MJ, y las ventas industriales ascendieron a 7.98×10^9 MJ. El precio promedio del gas natural en la fuente misma, en 1979, era de \$1.08 por gigajoule. En 1972 el costo por la misma cantidad de gas era sólo de \$0.165. Mientras que la inflación prosiga, el costo del gas continuará en aumento de manera aguda de un año a otro.[4]

Algunos productos del gas natural crudo son de importancia en la industria, como el metano, etano, propano, butano, el gas licuado de petróleo (46) y la gasolina natural. (Para el helio, véase el Cap. 7). En vista del aumento del valor del gas natural, los procesos aplicados para recuperar estos productos son cada vez más eficientes en combustible. Muchas plantas antiguas aplican un proceso refrigerado de absorción de aceite que opera en el intervalo de −18 a −40°C. Para lograr una conservación adicional del combustible, la tecnología moderna recurre a la aplicación del proceso de

[1]Conn, Conversion of Coal to Oil and Gas, *Chem Eng. Prog.* 77 (5) 11 (1981).
[2]ECT, 3d ed., vol. 11, 1980, p. 631.
[3]Wett, Gas Processing, *Oil Gas J.* 79 (28) 67 (1981); Gas Shortfall Seen Possible, *Oil Gas J.* 79 (37) 53 (1981).
[4]1979 Gas Facts ...

expansión criogénica que opera a temperatura de -90 a $-100°C$. Después de expandir el gas a presiones de 1380 o 2415 kPa, el gas residual puede requerir una recompresión hasta una presión mayor necesaria, para venderlo. Este proceso puede emplear entre 30 y 40% menos combustible que el proceso refrigerado de absorción de aceite. Después de que los líquidos condensados se separan de la corriente gaseosa, pueden fraccionarse bajo presión para separar los productos como se requieren para la venta. El empleo del combustible puede reducirse aún más, por recuperación del calor de desecho de la máquina de gas y de los gases de escape de la turbina, así como de los gases de venteo del calentador. Los gases de combustión se venden en todo Estados Unidos en cilindros de acero, en camiones cisterna, vagones cisterna y en barcos especiales. El tema de la separación y utilización de la gasolina natural o gasolina de cabezal, como se le llama a menudo, se explicará en la refinación del petróleo. (Cap. 3).

DISTRIBUCIÓN. Después de una purificación necesaria, que se describirá después, el gas natural se comprime hasta cerca de 6.9 MPa y se envía a través de las tuberías principales de transmisión que forman una red a través del país. Se recomprime por compresores de gas accionados por varios movilizadores primarios, frecuentemente por motores de gas o turbinas. A medida que se aproxima al consumidor, la presión de distribución se reduce a 200 a 600 Pa en el dispositivo de gas. Este gas natural se emplea como combustible o como materia prima en varias ciudades de todo el país: algunas ciudades se encuentran situadas a 3000 km o más de los pozos de producción. El sistema de distribución del gas natural en ese país incluye ahora 1.6×10^6 km de gasoductos de transmisión y de distribución. Los barcos y los camiones cisterna transportan gas natural licuado hasta los mercados distantes y hasta donde no llegan los gasoductos. Toda la industria del gas natural en ese país tiene una inversión de planta de $75 000 millones, muchos de los cuales están invertidos en las tuberías.

DEMANDAS PICO.[5] Es frecuente que durante el invierno la carga de gas natural de una compañía sea varias veces mayor que la carga del verano, por lo que es deseable almacenar gas en las cercanías de las áreas densamente pobladas, para utilizarlo durante los periodos de máxima demanda. El mejor procedimiento, muy practicado, consiste en almacenar el gas natural bajo tierra, en depósitos de petróleo o de gas que ya estén agotados, a las presiones que existían cuando el pozo fue perforado por primera vez (hasta de 2.7 MPa), o bien, en acuíferos en donde el agua desplazada actúa como sello. Este gas almacenado se saca cuando se necesita. El gas natural también se licua a 160°C, para obtener una reducción de volumen de 600:1, y se almacena usualmente en contenedores de acero, aislados con doble red y colocados sobre la tierra. Durante los periodos de mucha demanda se vaporiza y distribuye. Hasta cierto punto, es posible vaporizar propano almacenado, mezclarlo con aire, y añadir la mezcla al gas natural como otro procedimiento para desbastar la demanda máxima. Cuando se mezclan gases, las propiedades de combustión de la composición final debe ser siempre considerada.

[5]Peak Shaving Report, *Pipeline Gas J.*, Dec. 1973, pp. 25-30.

PURIFICACIÓN DEL GAS NATURAL.[6] Además del propano y del butano, valiosos desde el punto de vista industrial, el gas natural crudo contiene agua y ácido sulfhídrico los cuales se eliminarán antes de colocar el gas en las líneas de transmisión. Hay cuat métodos importantes que se aplican para la deshidratación del gas: compresión, tratamiento con sustancias desecantes, adsorción y refrigeración. Una planta que elimi agua por compresión consta de una compresora de gas seguida por un sistema de enfriamiento para eliminar el vapor de agua por condensación. El tratamiento del gas con sustancias desecantes ha encontrado mucha aplicación en Estados Unidos. Los gl coles son los que más se utilizan para este propósito, debido a su alta afinidad con agua, bajo costo, estabilidad química, bajo espumado y baja acción solvente pa el gas natural. Para puntos de rocío del agua en el intervalo de -90 a $-100°C$, en muchas plantas se emplean mallas moleculares. Los lechos se regeneran mediante un flujo a contracorriente de gases calientes (230 a 290°C).

Otros agentes desecadores son: alumina y bauxita activadas, gel sílice, ácido sulfúrico y soluciones concentradas de cloruro de calcio o de tiocianato de sodio. L plantas de este tipo requieren, por lo general, una torre empacada para el tratamien a contracorrientes del gas con el reactivo, junto con un regenerador para el agente de hidratante. El gas puede también deshidratarse si se pasa sobre serpentines refrigera dos. En general, este método es más costoso que los otros pero, cuando hay vapor escape disponible para operar el ciclo de refrigeración, los costos de refrigeración pueden reducirse. Si el agua presente en la mayor parte del gas combustible no se elimin se tendrá, indebidamente, una alta corrosión en las líneas de transmisión y tambié puede haber problemas por la formación de hidratos, los que pueden causar obstrucciones en las líneas. El congelamiento de las válvulas y de los reguladores en tiemp frío también puede causar dificultades.

El ácido sulfhídrico y otros compuestos de azufre son objetables en el gas natur porque causan corrosión y forman compuestos contaminantes del aire cuando se que man. El olor del ácido sulfhídrico es muy molesto para los clientes. Las recientes restrictivas leyes sobre contaminación del aire requieren la eliminación de los con puestos de azufre antes de alimentar el gas al sistema de distribución. El dióxido d carbono en el gas es objetable debido a que disminuye el poder calorífico del gas. En gas natural crudo, la cantidad de H_2S presente puede variar desde 0 hasta 35 g/m³ aún más. En la tabla 6.3 se resumen los procesos comerciales importantes que se uti zan para eliminar el H_2S y CO_2 del gas. Los compuestos de azufre iluminados del gas convierten, por lo general, en azufre elemental por medio de las modificaciones de proceso de Claus (véase Cap. 19).

La monoetanolamina es el más antiguo y, probablemente, todavía el solvente m usado, se presenta un diagrama de flujo para este procedimiento en la figura 6.1. Pa la desulfuración del gas natural, normalmente se aplica una solución acuosa de m noetanolamina entre 10 y 30%. Los diferentes solventes listados en la tabla 6.3 varía en su selectividad para la absorción del H_2S y del CO_2 y esta propiedad, así como l composición de las impurezas en el gas que se procesa, determina con frecuencia la s

[6]Zawecki, Duncan, and Macris, Process Optimized for High Pressure Gas Cleanup, *Hydrocarbon Process*, 60 (4) 113 (1981); New Gas Sweetening Process Offers Economical Alterna tive, *Oil Gas J.* 79 (35) 60 (1981).

Tabla 6.3 Procesos de remoción del dióxido de carbono y del azufre

Proceso o reactivo	Nombre comercial
Solvente químico en solución acuosa	
Monoetanolamina (MEA)	Girbotol
MEA más guarda de amina	Ucar
Dietanolamina (DEA)	
Diglicolamina	Flúor econamine
Di isopropanolamina	Shell*
Carbonato de potasio caliente	Benfield, Catacarb, Giammarco, Vetrocoke
N Formil morfolina	
Lechada de un compuesto de hierro muy reactivo	Stretford
Solvente físico	
Metanol	Rectisol
Carbonato de propileno	Flúor
Éter de polietilénglicol dimetílico	Selexol
1,1 Dióxido de tetrahidrotiofeno	Shell Sulfolane*
N-Metil 2-pirolidona	Purisol
Lecho seco de un material sólido, material granular	
Virutas de madera recubiertas con óxido de hierro hidratado (esponja de hierro)	

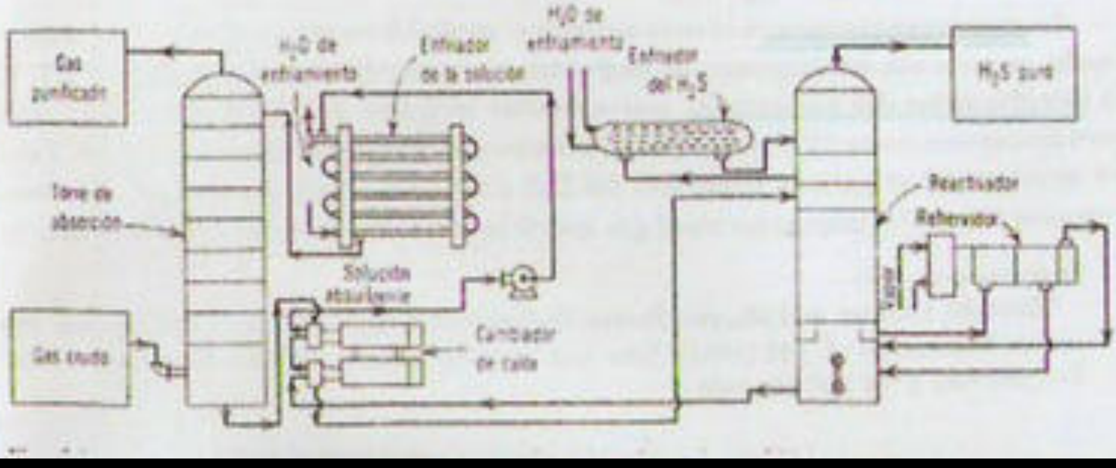
*Este proceso usa ambos tipos de solventes y el reactivo de combinación se llama Sulfinol.

FUENTE: ECT, 3d ed., vol. 11, 1980, pp. 638-641; vol. 4, 1978, pp. 733-736; vol. 2, 1978, p. 493.

lección del solvente. Algunos de los solventes también tienen una alta afinidad por los hidrocarburos superiores, y esto es una desventaja si el gas contiene una cantidad apreciable de estos compuestos valiosos. Si se desea llevar a cabo la deshidratación y la desulfuración en forma simultánea, el gas puede lavarse con una solución de amina, agua y glicol. Las composiciones para las soluciones con este propósito van de 10 a 30% de monoetanolamina, 45 a 85% de dietilenglicol y lo restante es agua.

Uno de los métodos comerciales recientes para endulzar gas es mediante el empleo de membranas.[7] Esta separación trabaja sobre el principio de que existen diferentes

[7]Membranes Separate Gas, *Chem. Eng.* 88 (14) 63 (1981).



tasas de permeación a través de una membrana para diferentes gases. Los materiales utilizados en las membranas son polisulfona, poliestireno, Teflon, y varios hules. Este tipo de separación posee muchas ventajas sobre otros tipos de separación de gases, por ejemplo, condiciones suaves de operación, menor consumo de energía, menor costo de capital y operación económica, tanto a tasas de flujo bajas, como altas.

El gas natural con un alto contenido de nitrógeno puede mejorarse por medio de un proceso criogénico que seca el gas de alimentación a 4.9 MPa y lo enfría a 185°K. El gas natural se vaporiza y tanto éste, como el gas nitrógeno separado, salen del sistema vía los cambiadores de calor en contra del gas que entra.[8]

GAS DE HORNO DE COQUE

El gas de horno de coque[9] sólo se produce actualmente como subproducto. Los procesos para la destilación del carbón se explican en el capítulo 5. Lo siguiente, es únicamente un esbozo del tratamiento del gas obtenido de la recuperación química de los hornos de coque. Los subproductos en la tubería maestra hidráulica, primero van por la tubería sucia maestra, a través de un condensador primario y un extractor de alquitrán con mamparas, como se ilustra en la figura 5.3, en donde el gas del horno de coque[10] se separa del licor de amoniaco y del alquitrán de hulla. El amoniaco del gas se separa como sulfato de amonio por burbujeo a través del ácido sulfúrico. Los productos del alquitrán de hulla, como el benceno, tolueno y algo de naftaleno, se lavan mediante aceite residual de calor de paja en una torre empacada de aceite ligero o en un lavador. El empleo del gas de horno de coque es sobre todo, como gas combustible en las numerosas operaciones de las acerías, con las que casi todas las plantas de hornos de coque en Estados Unidos, están asociadas. Algo del gas se puede aprovechar para calentar por debajo los mismos hornos de coque. En algunas localidades, el gas de horno de coque se purifica y se vende a la compañía local de servicios para ser distribuido a la comunidad.

GAS DE PRODUCTOR[11]

El gas pobre se elabora al pasar aire y vapor a través de un lecho de carbón o de coque caliente. La temperatura permisible del lecho combustible que depende de los puntos de fusión de la ceniza del combustible, en general, varía desde 980 hasta 1540°C, y la altura mínima del lecho varía desde 0.6 hasta 1.8 m para la mayoría de los combustibles empleados comúnmente. El propósito primario del vapor (25 a 30% del peso del

[8]*Gas Processing Handbook*, Hydrocarbon Processing, April, 1979, p. 124.

[9]El gas de carbón de retorta se produce y usa en Europa, no así en Estados Unidos.

[10]Los resultados de la operación de gas de carbón se pueden consultar en Lowry, *The Chemistry of Coal Utilization*, Suppl. Vol., ...

coque) es gastar, todo lo que sea posible, la energía exotérmica de la reacción entre el carbón y el oxígeno para abastecer a la reacción endotérmica entre el carbón y el vapor.

$$C + \text{aire} \rightarrow CO_2 + N_2 \qquad \Delta H_{1000°C} = -395.4 \text{ MJ/kg mol} \qquad (1)$$
$$CO_2 + C \rightarrow 2CO \qquad \Delta H_{1000°C} = +167.9 \text{ MJ/kg mol} \qquad (2)$$
$$C + H_2O \rightarrow CO + H_2 \qquad \Delta H_{1000°C} = +135.7 \text{ MJ/kg mol} \qquad (3)$$
$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2 \qquad \Delta H_{1000°C} = -32.18 \text{ MJ/kg mol} \qquad (4)$$

La reacción inicial es la formación de CO_2 y N_2(1). A medida que los gases suben por el lecho, el CO_2 inicial se reduce a CO (2), y el vapor de agua (producido del agua líquida en la chaqueta) se descompone parcialmente para dar h_2, CO y CO_2 (3), (4). El gas pobre tiene alrededor de 15% del poder calorífico del gas natural. Antes se usaba para calentamiento industrial, pero su empleo en Estados Unidos es casi obsoleto en la actualidad.

GAS DE AGUA (*Gas azul*)[12]

El gas de agua se llama con frecuencia, *gas azul*, debido al calor de la flama cuando se quema. Se produce por la reacción del vapor sobre el carbón o coque incandescente a temperaturas superiores a 1000°C. Las siguientes reacciones se llevan a cabo:

$$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$$
$$C + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 2H_2$$

El poder calorífico de este gas es bajo (Tabla 6.1) y para aumentarlo, se puede atomizar aceite dentro del gas caliente para producir gas de agua carburado, que contiene alta proporción de calor.

GAS DE SÍNTESIS (*Syngas*)[13]

Se han desarrollado procesos modernos para producir, una mezcla de CO-H_2 a partir del carbón y del vapor más eficientemente que en las viejas plantas de gas de agua y gas pobre. Los gases producidos son de bajo contenido calorífico (3.7 a 7.5 MJ/m³) si se emplea vapor y oxígeno. La diferencia principal entre el gas de bajo calor y el gas de mediano calor es que el gas de 3.5 a 7.5 MJ/m³ contiene alrededor de 50% de nitrógeno, que entra al sistema como parte del aire. El gas de bajo calor se utiliza, sobre todo,

[12]Parker, A Thermal Study of the Process of Manufacture of Water Gas, *J. Soc. Chem. Ind. London* **46** 721 (1927).

[13]Patel, Low, Medium-Btu Gas from Coal Lead Conversion Routes, *Oil Gas J.* **79** (26) 90 (1981); Haase, Duke, and Cates, CO Recovery and Purification, *Hydrocarbon Process.* **61** (3) 103 (1982); Tucci and Streeter, *Hydrocarbon Process.* **59** (4) 107 (1980); Low-Btu Fuel from Small Coal Gasifiers, *Chem. Week* **130** (22) 28 (1982).

como un combustible industrial *in-situ* y como un intermediario en la producción del formaldehído y del amoniaco, mientras que el gas de mediano calor puede transportarse económicamente por gasoducto a distancias de 160 y hasta 320 km. Gran parte del gas contiene metano para producir gas natural sustituto (GNS).

Los tipos de sistemas de gasificación se clasifican de acuerdo con el tipo de lecho gasificador: lecho fijo, lecho fluidizado y lecho arrastrado. Los ejemplos más antiguos de estos sistemas son el proceso Lurgi (de lecho fijo), el proceso Winkler (lecho fluidizado) y el proceso Koppers-Totzek (flujo arrastrado). Todos estos procesos han sido aplicados comercialmente en todo el mundo, aunque ninguno ha sido operado en Estados Unidos. Los esfuerzos para crear reactores mejorados para producir GNS a gran escala (producciones diarias de 5000 a 10 000 t de carbón,[13a] han llevado al perfeccionamiento de varios reactores llamados reactores de segunda generación, que usualmente, son modificaciones de los procesos más antiguos (Tabla 6.4).

El proceso Lurgi tiene un sistema de lecho móvil presurizado (hasta 2800 kPa) que no puede usar carbones fuertemente aglutinantes ni que operen con aire o con oxígeno. Los carbones no aglutinantes hallados en el oeste de Estados Unidos podrían causar algunos problemas. El carbón clasificado se alimenta por la parte superior del gasificador y, ya se trate de vapor o de oxígeno, se inyecta en el fondo (Fig. 6.2). La temperatura de gasificación es más baja que la que se tiene con otros tipos de lechos.

[13a]t = 1000 kg

Tabla 6.4 Condiciones de la tecnología del proceso de gasificación de carbón, 1981

Gasificador	Tecnología	Alimentación del carbono t/día	Localización	Condición
Lecho fijo				
Ceniza seca Lurgi	1a. generación		En todo el mundo	Comercial
Lurgi gas británico Escoriado	2a. generación	600-800	Westfield, Escocia	Empezará a operar en 1982
		3800	Noble County, Ohio	Diseño de ingeniería completo en 1981
ATC Wellman	2a. generación	200	York, Pa.	En operación en 1979
Lecho fluidizado				
Hygas	2a. generación	75	Chicago, Ill.	Iniciado en 1972
U-gas	2a. generación	2800	Memphis, Tenn.	Diseño detallado en 1982
Lecho arrastrado				
Koppers-Totzek	1a. generación		En todo el mundo	Comercial
Texaco	2a. generación	150	Alemania	Iniciado en 1978
		1000	Barstow, Calif.	En diseño
		200	Muscle Shoals, Ala.	Operación de prueba en 1980
		1000	Kingsport, Tenn.	Programado para 1983
Shell Koppers	2a. generación	150	Alemania Occidental	Obtiene datos para una planta más grande
Ingeniería de combustión	2a. generación	120	Windsor, Conn.	Arrancado en junio de 1978

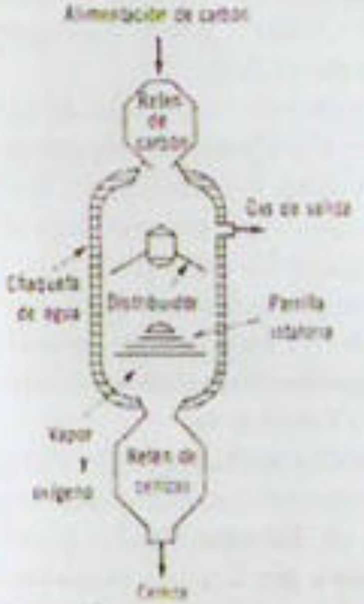


Fig. 6.2. Gasificador a presión Lurgi

Tan pronto como el carbón baja y se calienta, la desvolatización comienza y, desde una temperatura de 620 a 760°C y hacia arriba, la desvolatilización se acompaña por la gasificación del carbón resultante. El gas crudo sale del gasificador a temperaturas entre 370 a 595°C, según el tipo de carbón. Contiene productos de carbonización como alquitrán, aceite, nafta, fenoles, amoniaco, y trazas de carbón y polvo de ceniza. Este gas crudo se pasa a través de un lavador donde se lava mediante la circulación de licor de gas y se enfría después a una temperatura a la cual el gas se satura con vapor. El gas que sale del gasificador es, sobre todo, CO_2, CO, CH_4, H_2, y H_2O.

El gasificador Winkler, de lecho fluidizado, cuenta con la ventaja de tener una distribución uniforme de temperatura y un excelente contacto sólido-gas. El carbón triturado o fino se alimenta por la parte superior y, oxígeno y vapor por el fondo, como se ilustra en la figura 6.3. Se puede manejar una gran variedad de carbones sin las

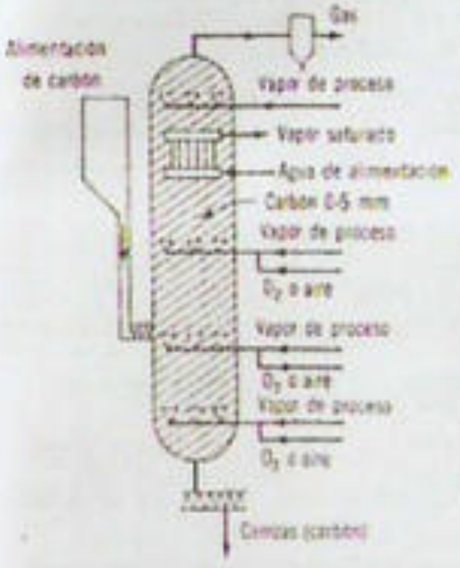


Fig. 6.3. Generador y gasificador

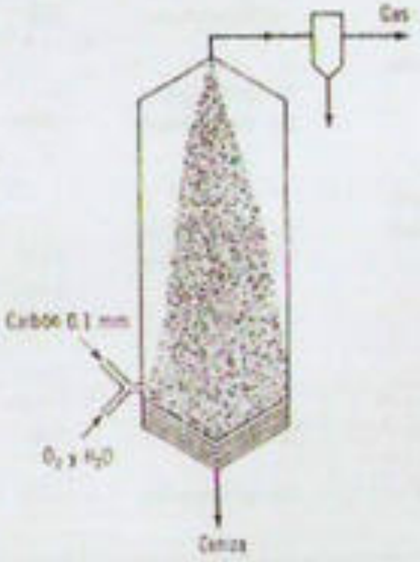


Fig. 6.4. Gasificación de carbón

pérdidas significativas de la eficiencia. Sin embargo, los carbones aglutinantes deben ser pretratados antes de alimentar al proceso. Las temperaturas de operación (800 a 1000°C) son más altas que las del lecho arrastrado. Los gases de salida tienen un alto contenido de polvo y deben ser tratados para eliminarlo. Se han efectuado varias modificaciones al proceso Winkler original. Éstas son las de Hyga, U-Gas, Westinghouse y Cogas. Los procesos Hygas y U-Gas fueron mejorados en el Institute of Gas Technology, en Chicago y Cogas fue desarrollado por una cooperación entre FMC Corporation y el British National Coal.

El gasificador Koppers-Totzek, de lecho arrastrado, tiene la más alta capacidad por unidad de volumen, de los tres procesos. El carbón pulverizado, el oxígeno y el vapor, se alimentan juntos y el carbón se gasifica en suspensión (Fig. 6.4). Tiene la propiedad de todo tipo de carbón y produce un gas libre de alquitranes y fenoles. Sin embargo, requiere altas temperaturas (1900°C) y grandes cantidades de oxígeno. No es necesario dar un pretratamiento al carbón aglutinante ya que el gas que fluye separa las partículas, las cuales se gasifican tan rápidamente que no se aglomeran. Las tasas globales de producción de gas son más altas que en el de lecho fijo o de arrastre.

Tabla 6.5 **Composición de gases de productos típicos. (base seca) (porciento mol)**

	Lurgi	Koppers-Totzek	Winkler
H_2	38.0	36.7	41.8
CO	20.2	55.8	33.3
CO_2	28.6	6.2	20.5
CH_4	11.4	0.0	3.0
C_2H_6	1.0	0.0	0.0
H_2S o COS	0.5	0.3	0.4
N_2	0.3	1.0	1.0

En tabla 6.5 se indica la composición típica del gas para estos tres procesos. Éstos han sido aplicados en todo el mundo, especialmente en Alemania y durante muchos años. En 1981 sólo existía en Estados Unidos una pequeña planta que empleaba tecnología de segunda generación: la planta pertenece a la Caterpillar Tractor Co., situada en York, Pa. Se trata de un gasificador de lecho fijo. La Tennessee Eastman tiene una planta en Kingsport, Tenn. para producir gas de síntesis y aplicará el proceso de lecho arrastrado de segunda generación de la compañía Texaco. Se había planeado empezar la producción en 1983. Muchos proyectos activos se encuentran en diferentes etapas de planeación o en construcción.[14]

[14]Schwartz, Rath, and Freier, The Westinghouse Gasification Process, *Chem. Eng. Prog.* 78 (4) 55 (1982), Kuhn, The Great Plains Gasification Project, *Chem. Eng. Prog.* 78 (4) 64 (1982); Coal Gasifier Operated Successfully, [illegible]

GAS NATURAL SUSTITUTO (GNS)

Gasificación del carbón

El sygnas de bajo y medio calor producido a partir del carbón puede convertirse en un gas de alto contenido calorífico (30 a 37 MJ/m³) similar al gas natural, por las siguientes reacciones:

$$C + H_2O \rightarrow CO + H_2 \quad \text{gasificación} \quad (1)$$

$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2 \quad \text{reacción de sustitución de gas de agua controlada para dar } CO{:}H_2 = 1{:}3 \quad (2)$$

$$C + CO_2 \rightarrow 2\,CO \quad \text{Reacción de Boudouard} \quad (3)$$

A presiones suficientemente altas, el hidrógeno de las reacciones (1) y (2), hidrogena parte del carbón formando metano.

$$C + 2H_2 \rightarrow CH_4 \quad (4)$$

$$CO + 3H_2 \xrightarrow{\text{catalizador}} CH_4 + H_2O \quad \text{metanación} \quad (5)$$

El gas así producido se conocía, originalmente, como gas natural sintético, pero los puristas del lenguaje arguyeron que lo sintético no podía ser natural, por lo que ahora se le llama gas natural sustituto. El azufre y el dióxido de carbono se eliminan del gas antes de ser metanado. La presión de operación en el gasificador, dependiendo del proceso, puede ser, desde atmosférica hasta más de 6.9 MPa, y la temperatura puede variar desde 800°C hasta cerca de 1650°C. Una presión más alta y una temperatura más baja dan por resultado la formación de una cantidad mayor de metano. En las figuras 6.5 y 6.6 se muestran los diagramas de flujo de la gasificación del carbón para producir GNS, así como las ecuaciones y el gasificador empleados.

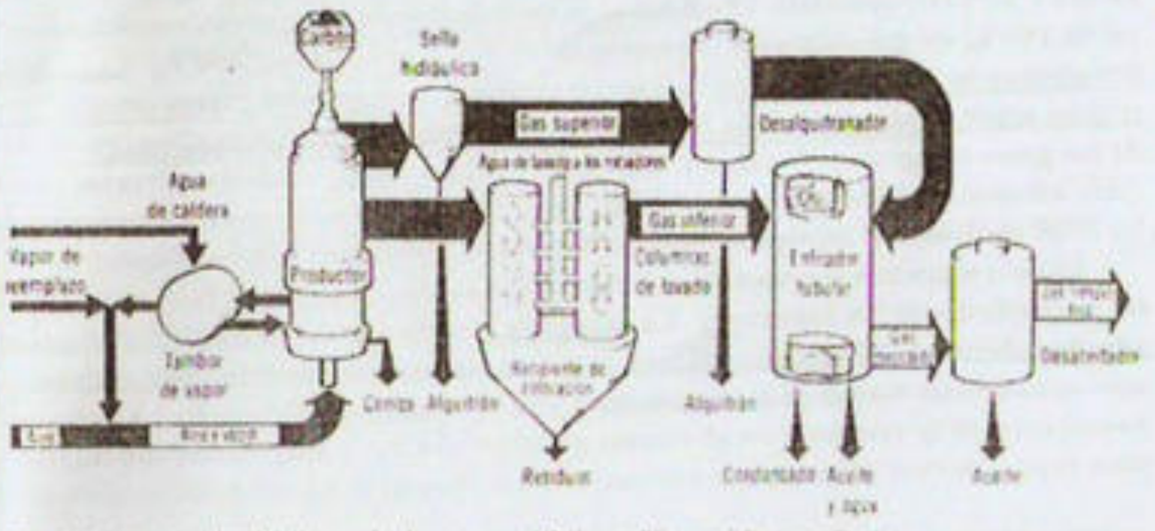


Fig. 6.5. Gasificador Wellman de dos etapas (Wellman Thermal Systems Corp.)

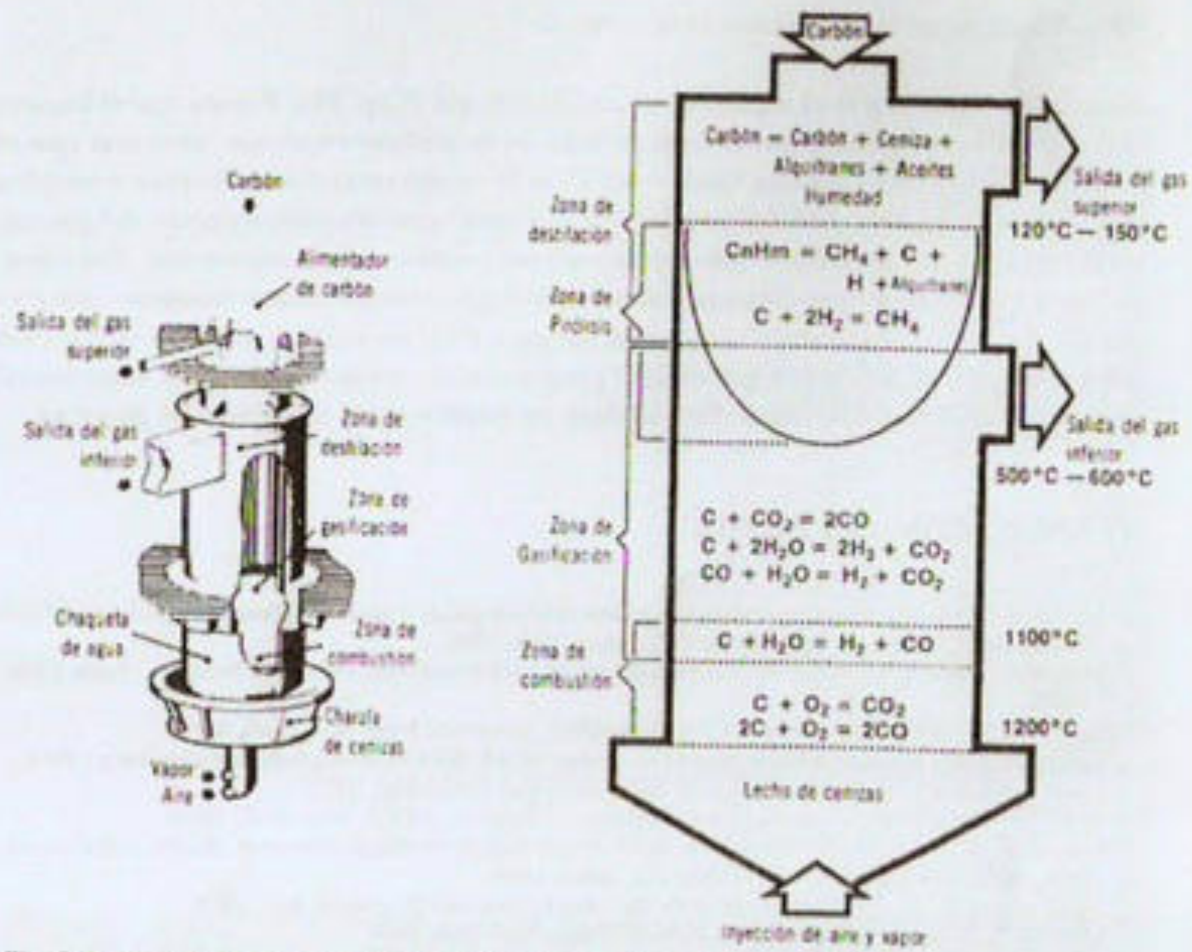


Fig. 6.6. Corte de un gasificador de dos etapas y sus reacciones químicas. (Wellman Thermal Systems Corp.)

Gasificación del aceite

La nafta y otros aceites pueden convertirse en GNS, pero la mayor parte del costo del gas producido se debe al costo del aceite. Por tanto, el costo del gas producido a partir de aceite es tan elevado que ahora no es competitivo con el gas producido a partir del carbón. En los procesos usados, mezclan nafta con vapor en una relación de 1:2 y gasifican la mezcla. El gas producido es metanado por medio de la reacción de los óxidos de carbono con el hidrógeno presente. La purificación requiere la eliminación de cualquier dióxido de carbono residual.

GASES LICUADOS DEL PETRÓLEO (GLP)

El propano líquido y el gas butano se emplean como complementos de sustitución y de carga máxima en los sistemas municipales e industriales que utilizan gas natural y gas manufacturado, y también como un abasto de gas completo en algunas comunidades e industrias. El GLP se emplea para desherbar con flama, para el curado del tabaco, para el secado de granos, así como en los vehículos de motor y en los tractores. La in-

dustria petroquímica es el segundo consumidor mayor (Cap. 38). Puesto que el butano (121 MJ/m³) no vaporiza por debajo de 0°C, se le prefiere en el sur, mientras que el propano (94 MJ/m³) vaporiza hasta −42°C, se le escoge en el norte. A veces se emplea una mezcla de los dos. El GLP proviene de la tierra como un constituyente del gas natural húmedo, del petróleo crudo o como un subproducto de la refinación. Por ejemplo, en una planta de gasolina natural se trata el gas natural crudo "húmedo" por medio de absorción, "lavándolo" con aceite de gas y fraccionándolo, sacando la fracción que pueda usarse. Se espera que el GLP proporcionará menos del 5% del abasto total de energía de Estados Unidos. Esto incluye su empleo en el mezclado de gasolina.

REFERENCIAS SELECTAS

American Gas Association: Current data available, including *Gas Engineers' Handbook*, Industrial Press *An Energy Economic Study*, Halsted-Wiley, New York, 1981.

Berger, B. D. and K. E. Anderson: *Gas Handling and Field Processing*, PennWell Publ. Co., Tulsa, Okla., 1980.

Berkowitz, N.: *An Introduction to Coal Technology*, Academic Press, New York, 1979.

Campbell, J. M.: *Gas Conditioning and Processing*, 3d ed., John M. Campbell, Norman, Okla., 1974.

Clean Fuels from Coal—Symposium II, Institute of Gas Technology, 1975.

Coal Processing Technology, Chemical Engineering Progress, AIChE, New York, 1974.

Cowser, K. E. and C. R. Richmond: *Synthetic Fossil Fuel Technology, Potential Health and Environmental Effects*, Ann Arbor Sci. Publ., Ann Arbor, 1980.

Hendrickson, T. A.: *Synthetic Fuels Data Handbook*, Cameron Engineers, Inc., 1975.

Lom, W. L.: *Liquefied Natural Gas*, Halsted-Wiley, New York, 1974.

Lom, W. L. and A. F. Williams: *Substitute Natural Gas*, Halsted-Wiley, New York, 1976.

Maddox, R. N.: *Gas and Liquid Sweetening*, 2d ed., John M. Campbell, Norman, Okla., 1974.

Massey, L. G.: *Coal Gasification*, ACS, Columbus, Ohio, 1974.

McDermott, J.: *Liquefied Natural Gas Technology*, Noyes, Park Ridge, N.J., 1973.

Pelofsky, A.: *Synthetic Fuels Processing, Comparative Economics*, Marcel Dekker, New York, 1977.

Proceedings Seventh Synthetic Pipeline Symposium, 1975, Chicago, Am. Gas Assoc.

Schorr, F. C., N. Berkowitz, and W. P. Hagerty: *Fuel Gases from Coal*, MSS Information Corp., 1976.

Tiratsoo, E. N.: *Natural Gas*, Scientific Press Ltd., Beaconsfield, England, 1972.

Capítulo 7

Gases industriales

Los gases industriales desempeñan funciones muy variadas y esenciales dentro de nuestra economía. Algunos gases son materia prima para la manufactura de otros productos. Esto es particularmente cierto en el caso del oxígeno, nitrógeno e hidrógeno. El nitrógeno conserva el sabor de los alimentos empacados al reducir la acción química que causa que las grasas enlatadas se vuelvan rancias. Algunos gases son medicamentos esenciales, como el oxígeno y el helio. Sin embargo, muchos de estos gases, sus líquidos y sus sólidos tienen una aplicación común al crear frío, al absorber calor durante la evaporación, al realizar trabajo o al fundirse. En décadas pasadas, los ejemplos más notables de esto ha sido el dióxido de carbono líquido y el hielo seco. Por otra parte, con la moderna expansión de la industria ha surgido una nueva división de la ingeniería llamada criogenia.[1] Este término tan amplio se refiere a la producción y al empleo del frío extremo, a temperaturas por debajo de −100°C. El término se ha aplicado mucho durante la última década y está ejemplificado por el empleo del hidrógeno, oxígeno y flúor líquidos, para proyectos militares y espaciales. Las nuevas técnicas criogénicas han funcionado bien, han reducido los costos de licuefacción; han mejorado y simplificado el equipo empleado para el almacenamiento, el manejo y el embarque de líquidos y gases muy fríos. La ventaja económica de utilizar líquidos criogénicos se manifiesta cuando uno se da cuenta de que un cilindro que pesa 113 kg, contiene 169 kg de oxígeno líquido (equivalente a 126 m³ de oxígeno gaseoso a temperatura y presión normales). 18 cilindros pequeños de oxígeno gaseoso contienen un total de 166 kg de gas oxígeno a la presión de 15 MPa, pero pesan 1090 kg. Los líquidos criogénicos se almacenan y embarcan en tanques o en grandes carros-tanque[2] construidos sobre el principio de la botella al vacío de paredes múltiples (Dewar). El valor de los gases criogénicos:[3] oxígeno, nitrógeno, argón, helio e hidrógeno (valor comercial), alcanzó los 1 250 millones de dólares en 1980. De ese total, el oxígeno representaba $500 millones, el nitrógeno $450 millones y el hidrógeno $110 millones.

Estas temperaturas criogénicas o superfrías producen cambios fundamentales en las propiedades de los materiales. La criogenia se aplica en la actualidad a la propulsión de cohetes, a la fotoóptica infrarroja y al procesamiento de datos electrónicos, con aplicaciones más nuevas en el magnetismo y en el bombeo de alto vacío. La aplicación importante de la criogenia en el campo químico está en la fabricación del nitrógeno para la producción de amoniaco y en metalurgia, donde el uso del oxígeno acelera (en

[1] From the two Greek words meaning "the making of cold."

[2] [illegible]

25% o más) la producción de acero en los hornos de hogar abierto, en convertidores y también en altos hornos para el hierro en bruto. La criogenia[4] en la manufactura de líquidos de baja temperatura, ha aplicado durante mucho tiempo los *principios fundamentales* siguientes, y en forma usual, sobre todo al aire y a sus componentes:

1. Compresión del vapor con licuefacción, si se está por debajo de la temperatura crítica del gas en cuestión
2. Intercambio de calor en cambiadores como las unidades de doble tubo; refrigeración
3. Enfriamiento de los gases comprimidos al encauzarlos en la realización de trabajos de expansión en máquinas o en turbinas
4. Enfriamiento de los líquidos por evaporación
5. Separación de los gases por las diferencias de las presiones de vapor en el punto de ebullición de la mezcla líquida
6. Eliminación de contaminantes por adsorción, congelamiento en superficies, congelamiento seguido por filtración del líquido criogénico o por lavado con un líquido apropiado

DIÓXIDO DE CARBONO

El dióxido de carbono, en su forma líquida así como en la sólida, se ha conocido desde hace más de un siglo. Aunque Thilorier produjo dióxico de carbono sólido en 1835 a partir del material líquido, no fue sino hasta 1924 que el producto sólido ganó importancia industrial debido a su primer y aún más importante empleo en la refrigeración. La producción comercial de dióxido de carbono en 1981, fue alrededor de 3.6×10^6 t en total, para las formas gaseosa, líquida y sólida.[4a]

USOS.[5] Con mucho, el empleo de más proporción para la forma sólida está en la refrigeración y congelamiento de helados, carnes y otros alimentos. Una ventaja adicional reside en que en una atmósfera de dióxido de carbono se reduce la descomposición producida por las bacterias en la carne y en otros alimentos. La forma sólida es importante también como fuente de dióxido de carbono para atmósferas inertes y ocasionalmente, para bebidas carbonatadas. También es importante como material extinguidor de incendios. El dióxido de carbono gaseoso tiene numerosas aplicaciones en la industria química, como en la fabricación del ácido salicílico (Cap. 40).

El dióxido de carbono tiene ventajas sobre los ácidos ordinarios en la neutralización de los álcalis, porque se puede empacar fácilmente en forma sólida, no es de naturaleza corrosiva y es ligero de peso. Químicamente, es equivalente a más del doble de su peso de embarque en ácido sulfúrido y más o menos cinco veces su peso en ácido

[4]Véase Perry, p. 11-10, 11-48 to 11-52, 12-49 to 12-53.

[4a]t = 1000 kg

[5]Yaws, LL and Kuo, Carbon Oxides, *Chem. Eng.* 81 (20) 115 (1974); Key Chemicals, Carbon Dioxide, *Chem. Eng. News* 60 (29) 23 (1982).

clorhídrico. Finalmente, está ganando aceptación para el control del pH de las aguas residuales, después de que se había hablado de esta aplicación durante muchos años.

Respecto a la refrigeración de alimentos, el dióxido de carbono sólido es sobre todo un refrigerante utilizable en material que ha de ser transportado. Sus ventajas no pueden ser atribuidas a ningún factor por sí solo, sino que son consecuencia de su sequedad, su relativa alta gravedad específica, su excelente efecto refrigerante, su baja temperatura y la acción aislante y desecante del gas desprendido. Por lo general, cerca de 450 kg de dióxido de carbono sólido refrigeran un vagón promedio para un viaje transcontinental en ferrocarril, sin necesidad de recarga. Se puede ver la tabla 7.1 para comparar las propiedades del dióxido de carbono sólido y del hielo de agua. El nitrógeno líquido también ha entrado en el campo de la refrigeración. Las aplicaciones para todas las formas del CO_2, tanto mercantiles como cautivas, son: 40% para la producción de la urea, 35% para presurizar pozos de petróleo, en la recuperación secundaria del petróleo, 10% para refrigeración, 5% para la carbonación de bebidas y 10% para otros usos.

PRODUCCIÓN DEL CO_2 PURO.[6] Aunque existen muchas fuentes de CO_2, las cuatro siguientes son las más importantes para la producción comercial:

1. Recuperación a partir del gas de síntesis en la producción del amoniaco
2. Recuperación como subproducto en la producción del GNS (véase Cap. 6)
3. Recuperación de la producción de etanol por fermentación (Cap. 31)
4. Recuperación de pozos naturales

Se aplica un sistema de absorción para concentrar el gas CO_2 hasta más del 99% de pureza. En todos los casos, al CO_2 casi puro se le debe someter a varios tratamientos químicos para la eliminación de impurezas menores que lo contaminan. Una de las reacciones reversibles que se han aplicado durante mucho tiempo para la concentración del CO_2 es:

$$Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O \rightleftharpoons 2\,NaHCO_3$$

[6]Perry, p. 16-36 and p. 16-42 for absorption of carbon dioxide, p. 3-162 for thermodynamic properties; ECT, 3d ed., vol. 4, pp. 725–742, 1978; Strelzoff, Choosing the Optimum CO_2 Removal System, *Chem. Eng.* 82 (19) 115 (1975).

Tabla 7.1 Comparación de las propiedades físicas del CO_2 sólido y del hielo de agua

Propiedad	CO_2 sólido	Hielo de agua
Gravedad específica	1.56	0.90
Punto de sublimación o de fusión, °C	−78.5	0
Temperatura crítica, °C	30.9	365.6
Presión crítica, GPa abs.	7.38	19.72
Calor latente de fusión, kJ/kg	190.7	333.9
Calor latente de vaporización, kJ/kg	368.9	2.19×10^3
Peso de 1 m³ de gas, kg	1.98	0.804
Peso de 1 m³ de sólido, kg	1441	913
Calor latente de sublimación, kJ/kg	573.8	
Efecto refrigerante, kJ/kg	639.7	333.9

Esta reacción es forzada hacia la derecha al aumentar la presión parcial del CO_2 y por reducción de la temperatura. Se desplaza hacia la izquierda por calentamiento de la solución de bicarbonato de sodio. La eficiencia de absorción, entre 10 y 18% de CO_2, no es muy buena. Hay otra solución absorbente reversible, a menudo más económica, de carbonato de potasio concentrado y monoetanolamina caliente (Proceso Girbotol, Cap. 6). El CO_2 disponible en esos casos, proviene de la combustión de combustóleo en una planta de calderas que genere el vapor requerido. Para llevar a cabo esta producción, se emplean las siguientes secuencias principales:

Se quema petróleo, gas natural o coque, para producir calor y vapor de 1 380 kPa y proporcionar entre 10 y 15% de CO_2 a 345°C.

El gas de combustión se enfría, purifica y lava al pasarlo a través de dos lavadores con agua.

El CO_2 se extrae mediante una absorción selectiva a contracorriente en una solución acuosa de etanolaminas.

La solución de CO_2-etanolamina se bombea a un reactivador calentado por medio de vapor.

El CO_2 y el vapor salen por la parte superior del reactivador, y pasan a través de un enfriador de CO_2 para condensar el vapor, el cual regresa a la torre como reflujo.

El CO_2, a más o menos 200 kPa, se purifica de las trazas de H_2S y de aminas en un lavador con permanganato y se seca.

El CO_2 se comprime, enfría y licua.

Para hielo seco:

El CO_2 líquido se reduce a presión atmosférica, con una consecuente solidificación parcial. El gas evaporado regresa a través del preenfriador y se recircula, con la recompresión y reenfriado del CO_2.

La "nieve" de CO_2 se comprime para formar una tarta.

Las tártas de hielo seco son cortadas generalmente en cubos de 25 cm, de aproximadamente 23 kg de peso.

En la figura 7.1 aparece un diagrama de flujo para producir CO_2, en forma continua ya sea líquido o sólido, que muestra las secuencias de esas operaciones unitarias y de las conversaciones químicas. En la comercialización del CO_2 líquido, la energía (por lo tanto, gasto) incluida en el manejo de los cilindros llenos y vacíos es tan grande, que ahora se utilizan embarques criogénicos a granel, con CO_2 frío líquido, a presión relativamente baja, con el fin de reducir los costos y pesos de los contenedores. Si los cambiadores de calor están diseñados de forma apropiada, se necesita comprar poca energía del exterior para el CO_2 sólido y ninguna para el CO_2 líquido (Fig. 7.1). El vapor vivo, generado por la caldera es suficiente para accionar las turbinas para el bombeo, y la compresión y el vapor de escape de las compresoras movidas por las turbinas hierve la solución de amina en el rehervidor para extraer el CO_2. El condensado del rehervidor es devuelto a la caldera de agua.

Otra fuente de CO_2 es la industria de la fermentación, descrita en el capítulo 31. Si se utilizan levaduras, se produce alcohol y CO_2, y algunos otros microorganismos ge-

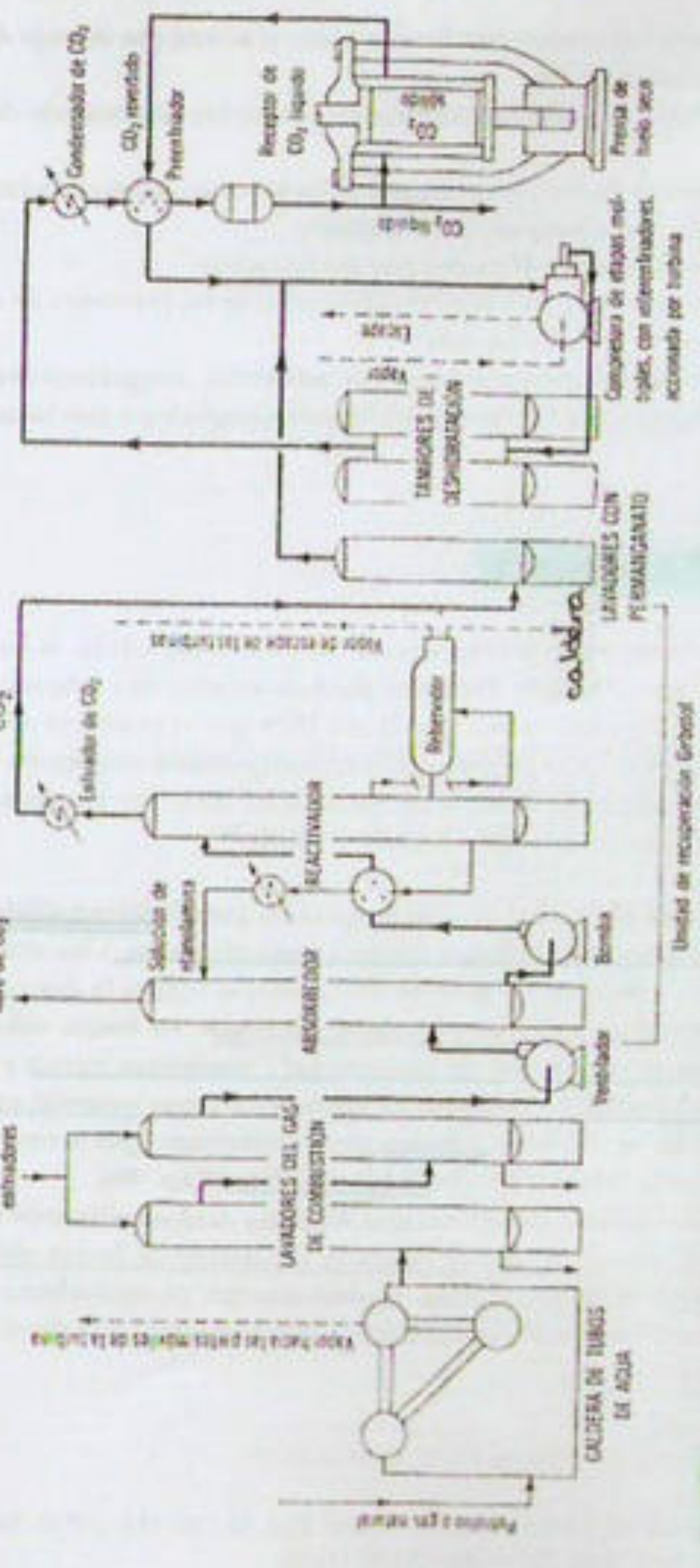
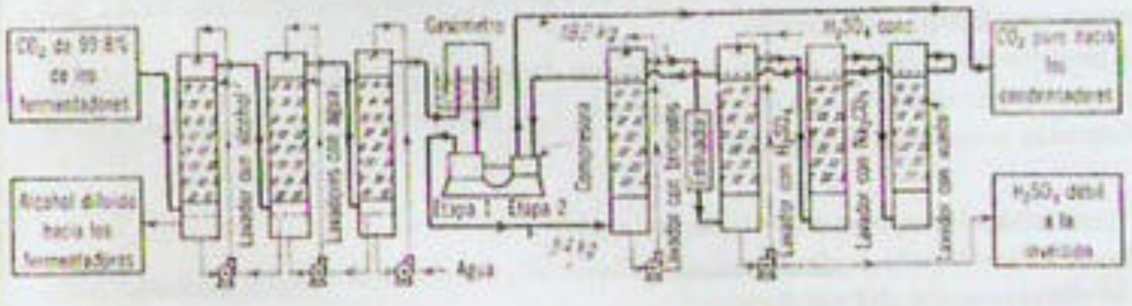


Fig. 7.1 Diagrama de flujo para el CO_2 a partir de combustóleo o de gas natural. (Girdler Corp.)

modo de fermentación. De 50 kg de material con contenido de almidón, como el maíz, se obtienen 17 L de alcohol etílico de graduación normal de 190, y 14 kg de CO_2. La recuperación y purificación del CO_2 de la fermentación difieren de las del sistema de absorción en que la temperatura rara vez excede los 40°C, por lo que no se necesita enfriamiento especial y el contenido de CO_2 del gas usualmente comienza por encima del 99.5%. Cuando los fermentadores están sellados para la recuperación de los gases, se obtiene CO_2 más puro y con mayor rendimiento, y el rendimiento del alcohol también aumenta en, cuando menos, 1%, por la recuperación del alcohol de los lavadores de CO_2.

En el diagrama de flujo de la figura 7.2, se ilustra un sistema típico de recuperación de CO_2 de fermentación. Aquí, la purificación consiste en la oxidación de las impurezas orgánicas y de una deshidratación por medio de productos químicos en forma líquida. El gas de los fermentadores pasa a través de tres lavadores que contienen empaque de espirales de barro, y de ahí pasa al gasómetro. El primer lavador contiene una solución débil de alcohol que actúa como un purificador preliminar y que extrae la mayor parte del alcohol arrastrado por el gas. Los dos lavadores siguientes, en los que el medio de lavado es agua desaereada, retiran casi todas las impurezas solubles en agua. El líquido lavador se bombea, a los alambiques o a los fermentadores, para recuperar el alcohol.

Del gasómetro, el gas se conduce a un lavador que contiene solución de $K_2Cr_2O_7$, que oxida los aldehídos y los alcoholes en el gas, y después se enfría. En el segundo lavador, que contiene ácido sulfúrico, se completa la oxidación y el gas se deshidrata. El CO_2 que sale del lavador ácido contiene algo de ácido arrastrado que se remueve en una torre empacada sobre la que se hace circular una solución de Na_2CO_3. Cuando el ácido es neutralizado se libera CO_2. Antes de pasar a la compresora, el gas pasa a través de un lavador que contiene una pequeña cantidad de glicerina, la cual absorbe los productos de la oxidación y entrega un gas inodoro a la compresora. El ácido sulfúrico, después de haber sido usado para desodorizar y secar, se bombea a la destilería, donde sirve para el control de pH.



Para producir 1 t de CO_2 sólido se requieren los siguientes materiales y servicios

Bicromato	180 g	Agua	7 600 L
Carbonato de sodio	4.5 g	Electricidad	17.8 MJ*
Aceite	0.04 L	Mano de obra directa	0.1 hora hombre
H_2SO_4 (66°Bé)	19 L †		

* No incluye el sistema de compresión para el CO_2 sólido.
† El H_2SO_4 débil se recupera todo para usarlo en la fermentación de ...

Fig. 7.2 Diagrama de flujo para la purificación del CO_2 por fermentación. (U.S. Carbide Corp., Linde Div.)

HIDRÓGENO

USOS Y ECONOMÍA. El hidrógeno ha sido durante mucho tiempo una materia prima *gaseosa*, importante para la industria química y del petróleo. La producción anual de hidrógeno comercial es de más de 3 × 10⁹ m³ y representa sólo una pequeña parte de la producción industrial total. En la tabla 7.2 se muestran los requerimientos de hidrógeno para fabricar algunos productos químicos típicos. El hidrógeno se vende como gas y como líquido. El hidrógeno líquido es el más rentable; es producido en Estados Unidos por sólo tres compañías, y se transporta en carros-tanque de ferrocarril, en camión o en barcaza. El hidrógeno gaseoso se fabrica en muchas compañías y se acarrea en "remolques tubulares" que contienen alrededor de 4 300 m³.[7] En la actualidad está aumentando el uso de *hidruros metálicos* como *esponjas de hidrógeno*, porque permite almacenar hidrógeno en una forma compacta a una presión moderada, esto es, de ... MPa, si se compara con 14 MPa de los cilindros comunes de hidrógeno comprimido. Los hidruros empleados son aleaciones de magnesio-níquel, hierro-titanio, lantano-níquel, y aleación mix-níquel.[8]

PRODUCCIÓN DEL HIDRÓGENO. El hidrógeno se deriva casi exclusivamente de los materiales carbonáceos, primordialmente hidrocarburos, y/o del agua. Estos materiales se descomponen por medio de la aplicación de energía, que puede ser eléctrica, química o térmica. Entre los ejemplos de lo anterior se encuentran, la electrólisis del agua, la reformación por vapor de los hidrocarburos y la disociación térmica del gas natural (Cap. 8). El hidrógeno se produce también por la oxidación parcial de los hidrocarburos y por otros métodos mucho menos importantes como el proceso de vapor-

[7] Key Chemicals—Hydrogen, *Chem. Eng. News* 59 (30) 19 (1981); The Changing Economies of Hydrogen, *Chem. Week*, 131 (24) 42 (1982); Snape and Lynch, Metal Hydrides Make Hydrogen Accessible, *CHEMTECH* 10 (9) 578 (1980); 10 (12) 768 (1980); Kelley, Escher and van Deelen, Hydrogen Uses and Demands through 2025, *Chem. Eng. Prog.* 78 (1) 58 (1982); Hydrogen Economy Still in the Future, *Chem. Eng.* 89 (15) 17 (1982).

[8] Mix es una mezcla de metales de tierras raras.

Tabla 7.2 Hidrógeno requerido para algunos productos típicos

Materia prima para ser hidrogenada	Producto	Hidrógeno requerido a 150°C, m³
Fenol	Ciclohexanol	787
Nitrógeno	Amoniaco	2 645
Naftaleno	Tetralina	378
Oleína	Estearina	82
Diisobutileno	Isooctano	1 600
Monóxido de carbono	Metanol	1 715

FUENTE: Stengel and Shreve, Economic Aspects of Hidrogenation, *Ind. Eng. Chem.* 32 1212 (1940). Todos los requerimientos de hidrógeno están expresados por tonelada métrica de producto, excepto el metanol sintético y el isooctano, dados por metro cúbico.

hierro, del gas de agua, y del gas pobre, y la separación del gas de horno de coque[9] y las corrientes de refinería sin gas. La difusión, a través de una aleación de paladio-plata, produce hidrógeno de muy alta pureza.

Método electrolítico.[10] El proceso electrolítico produce hidrógeno de alta pureza y consiste en pasar corriente discontinua a través de una solución acuosa de un álcali, y así se descompone el agua de acuerdo con las siguientes ecuaciones:

$$2H_2O(l) \rightarrow 2H_2(g) + O_2(g) \qquad \Delta H = +569 \text{ kJ}$$

El voltaje o tensión teórica de descomposición para esta electrólisis es 1.23 V a temperatura ambiente; sin embargo, debido a la sobretensión del hidrógeno sobre los electrodos y también a la resistencia de la celda misma, con frecuencia se requieren potenciales de 2.0 a 2.25 V. Una celda comercial típica que electroliza una solución de NaOH al 15%, emplea un cátodo de hierro y un ánodo de hierro recubierto de níquel; tiene un diafragma de asbesto que separa los compartimientos de los electrodos, y opera a temperaturas entre 60 y 70°C. El recubrimiento de níquel del ánodo reduce la sobretensión del oxígeno. la mayor parte de los tipos de celdas producen alrededor de 56 L (74.5 L, teóricamente) de hidrógeno y la mitad de oxígeno como máximo por megajoule. El gas tiene cerca de 99.7% de pureza y es adecuado, inclusive, para la hidrogenación de aceites comestibles. Las celdas son de dos tipos: la bipolar o tipo filtro-prensa, en la que cada placa es una celda individual, y el tipo unipolar o tanque, que por lo general contiene dos compartimientos anódicos con un catódico entre los dos. Las celdas unipolares pueden ser tanques abiertos o cerrados. En la mayoría de las instalaciones el oxígeno producido se desecha, a menos que pueda utilizarse localmente. El hidrógeno se obtiene también a partir de otros procesos electrolíticos, por ejemplo, la electrólisis de una salmuera (Caps. 13 y 14).

Proceso de reformación de vapor-hidrocarburo. Este proceso consiste en la reacción catalítica de una mezcla de vapor e hidrocarburos a una temperatura elevada, para formar una mezcla de H_2 y óxidos de carbono. Ocurren las siguientes reacciones básicas:

$$C_nH_m + nH_2O = nCO + \left(\frac{m}{2} + n\right)H_2$$

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2$$

Aunque las ecuaciones que se muestran corresponden al caso general en el que se alimente cualquier hidrocarburo, sólo los hidrocarburos ligeros se han utilizado con éxito en la práctica comercial. El gas natural es el más común, y el propano y el butano

[9]New Nitrogen Plant, Geneva Works, Hydrogen Extracted from 252 Coke Ovens, *U.S. Steel Quart.* 11 (3) 1 (1957); U.S. Steel to Increase Chemicals Capacity (Hydrogen, etc.), *Chem. Eng. News* 41 (41) 25 (1964).

[10]Pressure Lowers Electrolytic H_2 Cost, *Chem. Eng.* 67 (5) 60 (1960) (cell is operated at 3 MPa); Solid Electrolytes Offer Route to Hydrogen, *Chem. Eng. News* 51 (35) 15 (1973);

(GPL) se emplean también con frecuencia. Con el empleo de un catalizador especialmente preparado, la nafta es también una materia prima adecuada.

La primera reacción es la de reformación. Es sumamente exotérmica, y los moles de producto son más que los de reactante, por lo que la reacción se completa a alta temperatura y baja presión. Normalmente se utiliza un exceso de vapor. Aunque el propósito básico es el de evitar la formación de carbono, también ayuda para forzar la reacción hasta que se complete.

La segunda reacción es la de sustitución agua-gas. Es ligeramente exotérmica y se favorece por la baja temperatura, aunque no le afecta la presión. Un exceso de vapor también determina que la reacción se complete. A menudo se emplea un catalizador. Las dos reacciones ocurren juntas en el horno de reformación de vapor a temperaturas entre 760 y 980°C. La composición del producto de vapor depende de las condiciones del proceso; incluye la temperatura, la presión, y el vapor en exceso, los cuales determinan el equilibrio y la velocidad a través del lecho catalítico, que determina el acercamiento al equilibrio. El producto contiene aproximadamente 75% de H_2, 8% de CO, y 15% de CO_2; el resto consiste en nitrógeno y en metano sin convertir.

Para la producción de H_2 adicional, la reformación es seguida por una etapa separada de conversión con sustitución agua-gas. Se agrega vapor y la temperatura se reduce entre 315 y 370°C para obtener condiciones de equilibrio más favorables. En una sola etapa se convierte de 80 a 95% del CO residual a CO_2 y H_2. Debido a que la reacción es exotérmica, la temperatura del reactor aumenta; esto favorece la velocidad de reacción, pero tiene un efecto adverso en el equilibrio. Cuando hay altas concentraciones de CO en la alimentación, la conversión con sustitución, por lo general, se lleva a cabo en dos o más etapas, con enfriamiento entre éstas para evitar un aumento excesivo de la temperatura. La primera etapa puede operar a temperaturas más altas para obtener elevadas velocidades de reacción, y la segunda, a temperaturas más bajas, para obtener una buena conversión.

El proceso en el que se utiliza propano se ilustra en la figura 7.3, y los requerimientos de materiales están listados en la tabla 7.3. Este proceso[11] puede detallarse en las secuencias coordinadas siguientes:

Se vaporiza el propano por medio de vapor.

El vapor de propano se desulfuriza mediante el contacto con carbón activado para evitar la desactivación del catalizador.

El vapor de propano mezclado con vapor es reformado (Fig. 7.4) sobre un catalizador de níquel a alrededor de 815°C en tubos de aleación, dentro de un horno de combustión (para dar el calor necesario en esta reacción endotérmica).

Los gases H_2, CO, y algo de CO_2, se enfrían a más o menos 370°C, y la presión parcial del agua aumenta por la adición de vapor o de condensado; los gases se hacen pasar sobre un catalizador de óxido de hierro en el convertidor de CO correspondiente

[11]Debería consultarse otros detalles y flujogramas, lo mismo que literatura técnica sobre hidrógeno. Esto ofrece Girdler C...

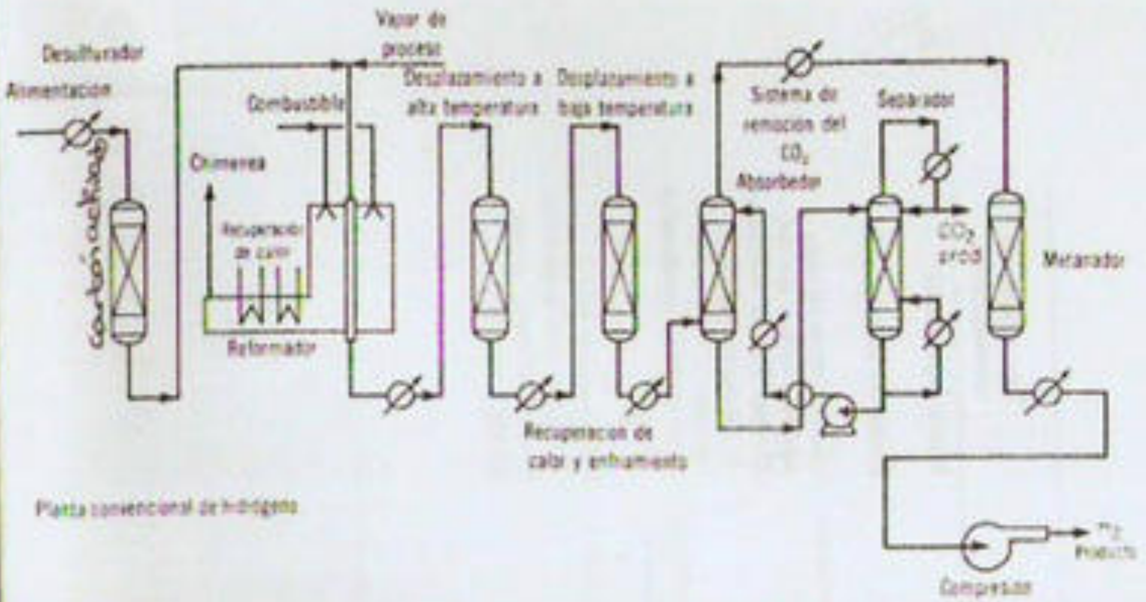


Fig. 7.3. Tren de procesamiento simplificado para la producción del hidrógeno. *(Union Carbide Corp., Linde Div.)*

a la primera etapa, en el que se convierte a CO_2, entre 90 y 95% del CO, con más H_2. (Ésta es la reacción conocida como sustitución[12] o conversión agua-gas.)

Estos gases calientes se enfrían primero mediante el intercambio de calor con los gases que salen del absorbedor de CO_2 de la primera etapa, antes de entrar al convertidor de CO de la segunda etapa y, finalmente, por agua, hasta cerca de 38°C.

Los gases enfriados se lavan con una solución de monoetanolamina en el absorbedor Girbotol de la primera etapa para extraer esencialmente, todo el CO_2. A continuación, los gases calentados por intercambio con los gases que salen del convertidor de CO de la primera etapa, pasan a través del convertidor de CO de la segunda etapa, también seguido por el absorbedor de CO_2 de la segunda etapa.

Los gases con poco CO_2 y CO, se calientan aproximadamente hasta 315°C por intercambio con gases provenientes del convertidor de CO de la segunda etapa y se pasan al metanador sobre un catalizador de níquel para convertir esencialmente todos los óxidos de carbono en metano por reacción con H_2.

El gas H_2 producto del metanador, se enfría a 38°C (con agua), y el gas sale puro, excepto por la saturación con vapor de agua. La solución pobre de amina del reactivador Girbotol se bombea primero a través del absorbedor de CO_2 de la segunda etapa, para reducir el contenido de CO_2 del gas H_2 hasta un mínimo, y después se bombea al absorbedor de CO_2 de la primera etapa con el fin de extraer el grueso del CO_2 del gas H_2. La solución rica se regresa al reactivador a través de cambiadores de calor, y el CO_2 se extrae por medio de vapor.

El CO_2, más o menos 55 kg/100 m³ de H_2, puede recuperarse para su venta o empleo.

[12] Moe, Design of Water-gas Shift Reactors, *Chem. Eng. Prog.* 58 (3) 33 (1962). Estimación de la tasa para producir hidrógeno.

Tabla 7.3 Análisis del producto y requerimiento de los servicios para la producción de hidrógeno por el proceso de vapor e hidrocarburos*

Análisis del producto. Vol. %	Reformación a baja presión, Vol. %	Reformación a presión, Vol. %
Monóxido de carbono	0.001	0.001
Dióxido de carbono	0.001	0.001
Metano	0.400	1.200
Hidrógeno (mínimo)	99.598	98.798
Materia prima y requerimientos para servicios, por 100 m³ de hidrógeno		
Material de proceso		
Propano, libre de azufre, L	36	37
Gas natural, 37 MJ/m³, m³	23	25.3
Combustible, gas natural, propano o aceite, MJ	795	850
Vapor, 480 kPa		
Propano para el proceso, kg	445	238
Gas natural para el proceso, kg	330	214
Agua de enfriamiento, elevación de 17°C		
Propano para el proceso, L	17 900	11 260
Gas natural para el proceso, L	15 900	10 600
Energía, exclusiva de iluminación, MJ	6.3	7.6

*La purificación incluye dos etapas de conversión de monóxido de carbono, la eliminación de dióxido de carbono y una etapa de metanación.

Catalizadores. En muchas reacciones relacionadas con la manufactura del hidrógeno son necesarios varios catalizadores, por ejemplo el níquel para la reformación de vapor-hidrocarburo, óxido de hierro para la conversión de CO o para la reacción de sustitución, níquel para la metanación, y níquel para la desintegración o la disociación del amoniaco.

Procesos de oxidación parcial. Tales procesos se sitúan después de los procesos vapor-hidrocarburo, en cuanto a la cantidad de hidrógeno producido. Pueden utilizarse como alimentación, gas natural, gas de refinería, u otras mezclas gaseosas de hidrocarburos, pero su principal ventaja radica en que también pueden aceptar como alimentación hidrocarburos líquidos como el gasóleo, el aceite diesel, así como el aceite combustible pesado. Existen tres versiones comerciales del proceso. Originalmente fue desarrollado por Texaco, y más tarde, tanto Shell como Montecatini[13] introdujeron variaciones que difieren, sobre todo, en el diseño y operación del quemador de oxidación parcial. Todos emplean la combustión parcial no catalítica de los hidrocarburos alimentados con oxígeno y en presencia de vapor en una cámara de combustión con

[13] ECT, 3d ed., vol. 12, pp. 939-982, 1980; Hydrogen Manufacture, *Hydrocarbon Process.* 58 (4) 168 (1979); The Search for Cheaper Hydrogen, *Chem. Week* 130 (9) 12 (1982); Hydrogen Costs, *Chem. Week* 130 (14) 5 (1982).

temperaturas de flama entre 1 300 y 1 500°C. Cuando el metano es el principal componente de la alimentación, las reacciones que se llevan a cabo, son:

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O \qquad \Delta H = +802\ kJ$$
$$CH_4 + CO_2 \rightarrow 2CO + 2H_2 \qquad \Delta H = -206\ kJ$$
$$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2 \qquad \Delta H = -247\ kJ$$

provee la energía p/

La primera reacción es muy exotérmica y produce el calor suficiente para mantener las otras dos reacciones, que son endotérmicas. La reacción neta es la siguiente:

$$CH_4 + \tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow CO + 2H_2$$

Esta reacción es exotérmica, por lo que el proceso global es un productor neto de calor; para tener una operación eficiente es importante la recuperación del calor (usando agua de desecho de las calderas).

El gas producto tiene una composición que depende de la relación carbono/hidrógeno en la alimentación, así como de la cantidad de vapor agregado. La presión no tiene un efecto significativo sobre la composición, y por lo general, el proceso se realiza entre 2 y 4 MPa, lo que permite el empleo de equipo más compacto y reduce los costos de compresión. La siguiente composición es típica para un proceso alimentado con combustóleo:

	Por ciento molar
H_2	48.0
CO	46.1
CO_2	4.3
CH_4	0.4
N_2, etc.	0.3
H_2S	0.9
	100.0

Este gas tiene una relación de óxidos de carbono/hidrógeno mucho más alta que el gas de reformación de vapor.

En la aplicación comercial del proceso Texaco, se mezcla aceite precalentado, bajo presión con oxígeno y con vapor precalentado, y se alimenta al quemador de oxidación parcial. Se usan más o menos 26 m³ de oxígeno de 95 a 99%, para producir 100 m³ de H_2 + CO. El gas producto se enfría por contacto directo con agua, y luego se pasa por un lavador con agua y un filtro; conjunto de operaciones que sirven para retirar el carbono sin reaccionar del gas producto. Este carbono se extrae del agua de enfriamiento por ejemplo, por filtración, para disponer de él o para volverlo a usar, o también puede descartarse como una lechada con agua.

Las etapas remanentes del proceso para la conversión del gas producto de la oxidación parcial a hidrógeno, son las mismas que se aplican en el proceso de reformación agua-gas: conversión con sustitución agua-gas, remoción del CO_2 por medio del lavado de monoetanolamina y metanación.

...la 7.4 Comparación de alternativas para la producción de hidrógeno

	Reformación de vapor	Gasificación del carbón	Electrólisis	Descomposición termoquímica
...encia térmica global ...piada, %	70	60-65	32 (SPE)[a] 21-25(KOH)	Límite superior 55
...lo de la tecnología	Tecnología muy conocida	Tecnología madura disponible	Tecnología probada, confiable	Etapas de investigación
...os ambientales	Agotamiento de gas natural y de otros hidrocarburos ligeros	Impactos de la minería del carbón; es probable que la contaminación del aire sea menor que usando electricidad a partir del carbón.	Problemas de contaminación con la generación de electricidad	Una eficiencia elevada significa menor uso del recurso. Posible liberación de productos químicos dañinos
...ajas	En la actualidad es el método más barato en Estados Unidos	La alternativa a corto plazo más barata y más segura para la reformación del metano	Planta de pequeño tamaño, puede emplear combustible no fósil	Puede emplear combustible no fósil
...ntajas	Escaso potencial mantenido largo tiempo debido a las limitaciones en el abastecimiento de metano	La limitación final está en el agotamiento de los recursos carboníferos; requiere gran tamaño de planta	Altos costos, baja eficiencia neta de energía	Problemas con los materiales en la contención de los reactantes; planta grande y compleja
... estimados de la ...cción de hidrógeno,[b] ... producido ... 1980)	7.17	10.02	21.05	

...ito de polímero sólido (General Electric)
...E. Chem. Eng. 87 (14) 80 (1980).

Procesos de gasificación del carbón. El carbón, como fuente de hidrógeno, tendrá una importancia creciente en el futuro, a medida que las reservas de alimentaciones de hidrocarburos gaseosos y líquidos disminuyan. Aunque el carbón se empleaba en las primeras plantas de gas de agua y de gas pobre para la fabricación de una mezcla de $H_2 - CO$, estas plantas no pueden competir con los procesos más modernos. Los diferentes procesos han sido descritos en el capítulo 6. Los gases producidos requieren la conversión con sustitución agua-gas y subsecuente purificación para producir hidrógeno de alta pureza. En la tabla 7.4 se comparan los cuatro procesos principales para la producción de hidrógeno.

Amoniaco desintegrado. Una mezcla consistente en 1 volumen de nitrógeno y 3 de hidrógeno, puede prepararse a partir de la desintegración o de la disociación del amoniaco. Este gas mezclado puede usarse para hidrogenación debido a que el nitrógeno es inerte. El proceso consiste en vaporizar el amoniaco líquido de cilindros, calentándolo a 870°C, pasándolo sobre un catalizador activo, y después enfriándolo en cambiadores de calor en los que el gas que entra puede vaporizarse. Un solo cilindro de amoniaco anhidro, de 68 kg, produce 190 m³ de amoniaco desintegrado. Esto es equivalente al contenido aproximado de 33 cilindros de hidrógeno.

PURIFICACIÓN DEL HIDRÓGENO

Extracción del monóxido de carbono. Las concentraciones elevadas de monóxido de carbono, por lo común se reducen por conversión a hidrógeno, por medio de la reacción de sustitución agua-gas; véase la figura 7.3. La extracción por lavado con soluciones de sales que den un complejo de cobre amoniacal, se ha empleado en forma comercial.

Extracción del dióxido de carbono y del ácido sulfhídrico. Se han empleado muchos procesos para la extracción de gases ácidos.[14]

1. ***Proceso de monoetanolamina (MEA) o proceso Girbotol.*** Una solución acuosa de MEA se hace reaccionar con CO_2 en un recipiente absorbedor bajo presión a la temperatura ambiente. Después se calienta la solución de MEA y se introduce en una columna de reactivación en donde el complejo MEA-CO_2 se disocia por separación con vapor a una temperatura entre 90 y 120°C y una presión cercana a la atmosférica. El CO_2 y el vapor salen por la parte superior de la columna de reactivación, y la solución regenerada sale por el fondo, se enfría y bombea de regreso al absorbedor. Las reacciones químicas correspondientes son:

$$2NH_2CH_2CH_2OH + CO_2 + H_2O \rightleftharpoons (HOCH_2CH_2NH_3)_2CO_3$$
$$NH_2CH_2CH_2OH + CO_2 + H_2O \rightleftharpoons HOCH_2NH_3HCO_3$$

En contraste con los tipos físicos de absorción de los procesos de extracción del CO_2, el proceso MEA es capaz de reducir la concentración de CO_2 en el gas de proceso hasta menos de 0.01% en volumen.

[14]Strelzoff, Choosing the Optimum CO_2-Removal System, *Chem. Eng.* **82** (10) 115 (1975).

Un problema importante asociado con el empleo de las soluciones de MEA corresponde a su efecto corrosivo sobre el equipo de proceso. La corrosión es mucho más severa a temperaturas elevadas y en lugares en donde la concentración del gas ácido es más alta. El control de la corrosión se logra usando acero inoxidable en los puntos con problemas potenciales, limitando la concentración de MEA en solución acuosa con el fin de limitar el CO_2 en solución, excluyendo el oxígeno del sistema, y eliminando los productos de oxidación y de degradación por medio del destilado de corriente lateral. En otro sistema se utiliza un inhibidor de corrosión (guarda de amina),[15] que ha disminuido mucho la corrosión como un problema de manejo, aun con cargas grandes de CO_2.

2. ***Proceso del carbonato de potasio caliente.*** Este proceso, desarrollado originalmente por el *Boureau of Mines*, resulta particularmente útil para eliminar grandes cantidades de CO_2. Aunque puede quitar CO_2 hasta 0.1% en volumen del gas que está en proceso de purificación, generalmente es más económico alcanzar niveles de pureza de 1% o más. Al absorber CO_2 bajo presión en una solución caliente, cercana a su punto de ebullición, y regenerarla a la misma temperatura, pero a presión casi atmosférica, el consumo de vapor se reduce y se eliminan los cambiadores de calor. Se han obtenido mejorías en el proceso con el uso de adiciones catalíticas y promotores en la solución, como en los procesos Giammarco-Vetrocoke[16] y Catacarb.[17]

3. ***Procesos con solventes físicos.***[18] En estos procesos el CO_2 es eliminado por disolución física en un solvente que, con frecuencia, está patentado. En tal clase de procesos está como ejemplo el proceso Rectisol, en el que se utiliza el metanol frío (aproximadamente a −60°C); el proceso del solvente flúor, en el que se emplea un solvente orgánico no acuoso, como el carbonato de propileno; el proceso Sulfinol, en el que se utiliza un solvente orgánico, el sulfolano (dióxido de tetrahidrotiofeno); el proceso Selexol, que emplea el dimetil éter de polietilenglicol; y el proceso Purisol, en el que se aplica N-metil-2-pirrolidona. Se han aprovechado soluciones acuosas de amoniaco para la eliminación del CO_2 y del H_2S, en particular, en las plantas de síntesis de amoniaco, donde hay amoniaco disponible. También se ha aplicado agua, pero la solubilidad del CO_2 es baja, por lo que se requiere una operación a alta presión. Además, debido a la solubilidad, las pérdidas de hidrógeno son importantes.

Purificación adsortiva. La adsorción en un lecho fijo puede eliminar impurezas como CO_2, H_2O, CH_4, C_2H_6, CO, Ar y N_2, entre otros. Un tipo de proceso es el de oscilación térmica, en el que se adsorbe la impureza a una temperatura baja, y se desorbe térmicamente por elevación de la temperatura y pasa a través del lecho, como purga, un gas no adsorbible, para ayudar a la desorción y arrastrar el gas desorbido

[15]Butwell, Hawkes and Mago, Corrosion Control in CO_2 Removal Systems, *Chem. Eng. Prog.* **69** (2) 57 (1973); Kubek and Butwell, "Amine Guard Systems in Hydrogen Production," paper presented at AIChE meeting, April 1-15, 1979, at Houston, Texas.

[16]*Chem. Eng.* **67** (19) 166 (1960) (flowchart).

[17]Eickmeyer, Catalytic Removal of CO_2 (Hot Carbonates), *Chem. Eng. Prog.* **58** (4) 89 (1962).

[18]Physical Solvent Stars in Gas Treatment Purification (Selexol) *Chem. Eng.* **66** (13) 54 (1970).

fuera del lecho. Con el propósito de tener una operación continua, son necesarios dos lechos; mientras uno está en funcionamiento, el segundo se regenera.

Un segundo tipo de proceso es el de adsorción de presión oscilante (APO), en el que las impurezas son adsorbidas por una malla molecular bajo presión, y son desorbidas a la misma temperatura, pero a una presión inferior. Puede emplearse un gas como purga. Para una operación continua se requieren cuando menos dos lechos. Su principal ventaja está en que puede operar en un ciclo más corto que el del proceso de oscilación térmica, para reducir así tanto el tamaño de los recipientes como el adsorbente requerido. Es capaz de purificar una corriente típica de hidrógeno crudo hasta lograr un producto consistente de hidrógeno de alta pureza que contenga entre 1 y 2 ppm de impurezas totales.

La integración de la tecnología del APO en el proceso de reformación de vapor, permite lograr más que la eliminación de todas las impurezas[19] del gas hidrógeno. En la reformación convencional, la relación vapor a carbón se fija con el propósito de evitar la formación de carbón en los tubos, a fin de proporcionar bastante vapor al convertidor de sustitución a baja temperatura, y tener un balance de calor en la sección de lavado. Con el APO, la única restricción del diseñador del reformador está en dar una relación de vapor a carbón lo bastante alta y evitar la acumulación del carbón. Es frecuente que esto permita una relación muy baja, del orden de 3:1, comparada con la de 5 a 6:1 en el proceso de lavadores.

Purificación criogénica líquida. Una corriente de hidrógeno impuro puede purificarse parcialmente mediante simple enfriamiento a la temperatura criogénica apropiada,[20] donde las impurezas se condensan y se separan como una corriente líquida. Esto se emplea con frecuencia para la eliminación en grueso de los hidrocarburos ligeros del hidrógeno, en el gas de salida de una refinería. La pureza que se logre obtener en el producto depende de la presión de vapor de la impureza, y en la mayoría de los casos no es fácil obtener absoluta pureza.

Para una purificación adicional, Linde elimina los contaminantes de bajo punto de ebullición, en una corriente de gas hidrógeno a 2.1 MPa y − 180°C, mediante el lavado sucesivo con metano líquido (para quitar N_2 y CO) y con propano líquido (para eliminar CH_4) y dar un hidrógeno de 99.99%. En la purificación final se emplea carbón activado, gel de sílice o mallas moleculares. Las bajas temperaturas para lavar con nitrógeno líquido o para fraccionar también se emplean para excluir impurezas.

El contenido de parahidrógeno del volumen total de hidrógeno líquido, debería ser mayor de 95%. Los términos "orto" y "para" se refieren a la dirección del spin nuclear en la molécula de hidrógeno. El hidrógeno contiene normalmente 25% de "para" a la temperatura ambiente, pero lentamente se convierte a casi puro "para" a

[19]Large Quantities of High Purity Hydrogen, *Chem. Eng.* 86 (23) 90 (1979); Corr, Dropp, and Rudelstorfer, PSA Produces Low Cost High Purity H_2, *Hydrocarbon Process.* 58 (3) 119 (1979); Simple Gas Adsorber Features Self-Regeneration, *Chem. Eng.* 88 (24) 71 (1981); Kaplan, Metal Hydrides Selectively Remove H_2 from Gas Streams, *Chem. Eng.* 89 (16) 34 (1982).

[20]Haslam, Which Cycle for H_2 Recovery?, *Hydrocarbon Process.* 51 (3) 101 (1972); Lehman and VanBaush, Cryogenic Purification of Hydrogen, *Chem. Eng. Prog.* 80 (1) 44 (1976).

la temperatura del líquido. Durante la licuefacción, el hidrógeno debería convertirse catalíticamente[21] de la forma "orto" a la "para", con el fin de evitar la subsecuente conversión exotérmica y la evaporación del producto en almacenamiento. El calor de conversión (705 J) es bastante grande, comparado con el calor de vaporización (444 J) para causar pérdidas considerables.

Un desarrollo interesante se encuentra en el empleo de membranas semipermeables, para producir hidrógeno puro o para ajustar la composición de la corriente gaseosa. Como membranas se utilizan unas fibras huecas de polisulfona, con un recubrimiento patentado (sistema Prisma de Monsanto). El separador consiste en un haz de fibras (10 000 a 100 000) orientadas verticalmente, que está rematado en un extremo; en el otro extremo se coloca sobre una hoja epóxica tubular abierta. Las fibras tienen un diámetro de 800 μm o menos, y todo el recipiente tiene un diámetro de 10 o 20 cm, por 3 m de largo. La separación de los componentes en el gas que entra depende de las velocidades a las que las sustancias penetren a través de la membrana. Los módulos pueden operarse en serie o en paralelo, para alcanzar alta pureza o para variar la composición del gas de síntesis. Una aplicación consiste en la producción de gas H_2/CO con la relación 1.3/1 para la manufactura de oxo alcohol, a partir de un gas H_2/CO con una relación 3.1/1.[22]

OXÍGENO Y NITRÓGENO

USOS Y ECONOMÍA. En 1981 la producción de oxígeno en Estados Unidos fue de 11.75×10^9 m³. Esto representó una caída de 1979 a 1980, y por segundo año consecutivo, la producción de nitrógeno excedió a la de oxígeno.[23]

El oxígeno se produce por licuefacción y rectificación del aire en plantas compactas, de alta eficiencia y bien aisladas, o por el sistema de adsorción de presión oscilante. El abastecimiento de materia prima no representa un problema y, debido a que el transporte del producto incrementa considerablemente el costo, las plantas suelen localizarse cerca del punto de consumo.[24] Una planta de separación de aire que se localiza en la propiedad del cliente, se conoce como planta *in-situ*. La planta puede pertenecer a su diseñador y constructor, y ser operada por él mismo, y el producto posiblemente se entregue mediante una tubería corta. En algunos complejos de separación de aire, se da servicio a varios clientes a través de una sola tubería de varios kilómetros de longitud. En estos casos, el oxígeno adquiere muchas de las características de un servicio.

Las plantas de separación de aire tienen varios tamaños, desde las pequeñas unidades criogénicas que producen menos de 1 t/día, hasta las plantas gigantes que se

[21]Schmauch and Singleton, Technical Aspects of Ortho-Para Hydrogen Conversion, *Ind. Eng. Chem.* 56 (5) 20 (1964); Schmauch et al., Activity Data on Improved Para-Ortho Conversion Catalysts, *Chem. Eng. Prog.* 59 (8) 55 (1963); Lipman, Cheung, and Roberts, Continuous Conversion Hydrogen Liquefaction, *Chem. Eng. Prog.* 59 (8) 49 (1963).

[22]MacLean and Graham, Hollow Fibers Recover Hydrogen, *Chem. Eng.* 87 (4) 54 (1980); Unique Membrane System Spurs Gas Separation, *Chem. Eng.* 88 (24) 62 (1981).

[23]Key Chemicals, Oxygen, *Chem. Eng. News* 60 (29) 21 (1982).

[24] ECT, 3d ed., vol. 16, 1981, p. 653; vol. 15, 1981, p. 932.

producen más de 1 800 t/día (Fig. 7.4). Las plantas de adsorción de presión oscilante operan en el intervalo de tamaño de 15 kg a 27 t/día. El grueso del oxígeno se produce con alta pureza (99.5%). Baja pureza se refiere, por lo general, al intervalo de 95 a 99%. Para el oxígeno de alta pureza, las impurezas son argón y trazas de gases raros, hidrocarburos y dióxido de carbono.

Uno de los empleos principales del oxígeno es[25] la producción de acero en los hornos de hogar abierto o en los de oxígeno básico. En la industria del acero también se utiliza oxígeno para la eliminación de incrustaciones de los lingotes por medio de una flama de oxiacetileno y en lancetas de oxígeno para recortar imperfecciones. La industria química[26] es una gran consumidora de oxígeno, y en aplicaciones como la producción de óxidos de acetileno y de etileno, y en la producción de amoniaco y de metanol, por medio de la oxidación parcial de los hidrocarburos.

Entre otras aplicaciones se incluye el formado de metales, la gasificación subterránea e inundación de fuego, la intensificación de los procesos de combustión en los procesos matalúrgicos no ferrosos, con propósitos médicos en los hospitales, y como oxíge-

[25]Wolff, Eyre, and Grenier, Oxygen Plants: 10 Years of Development and Operation, *Chem. Eng. Prog.* 75 (7) 83 (1979).

[26]Gans, Choosing Between Air and Oxygen for Chemical Processes, *Chem. Eng. Prog.* 75 (1) 67 (1979).

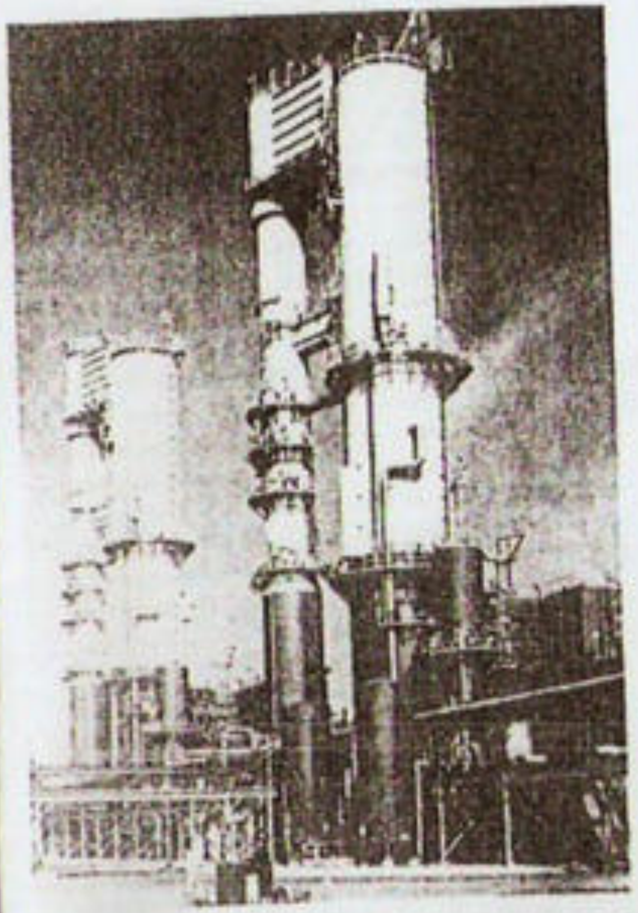


Fig. 7.4. Planta criogénica de oxígeno que produce 1 800 t/día, en Burns Harbor, Ind. (Cortesía Carbide Corp., Linde Div.)

no respirable para los aviadores. En una aplicación aeroespacial, la primera etapa cohete Saturno V requirió de 1.5×10^6 kg de oxígeno líquido para oxidar el combustible. El consumo de la NASA para este propósito alcanzó su pico a mitad de la década de los años sesenta, con alrededor de 280×10^6 m^3/año y ha declinado desde entonces con la conclusión del programa Apolo. La nueva aplicación potencial más importante para el oxígeno está en la producción de combustibles sintéticos: en la gasificación del carbón y en su licuefacción, se predice que para 1990 la cantidad empleada para podría rebasar la utilizada en el acero.

Los problemas ambientales y los de energía producen nuevas aplicaciones para el oxígeno. Los municipios, así como las industrias, aerean ahora sus corrientes de aguas residuales con oxígeno en vez de aire, en el proceso de lodos activados para tratamiento secundario.[27] El oxígeno se utiliza también para la disposición y la conversión de residuos en subproductos útiles.

El *nitrógeno* se convirtió en el gas industrial con mayor volumen en 1981, con producción de 13.6×10^9 m^3.[28] El mayor empleo del nitrógeno es el de actuar como una manta gaseosa que excluye el oxígeno y la humedad. Para esto debe estar seco y tener un contenido de oxígeno extraordinariamente bajo (menos de 10 ppm). El uso consiste en la obtención de temperaturas sumamente bajas, hasta de −210°C. El mayor consumo de nitrógeno se registra en la manufactura del amoniaco. Las estadísticas de la producción a menudo no incluyen esta aplicación debido a que, usualmente, el nitrógeno se origina a partir de la alimentación y del aire más que del nitrógeno comercial. Otros empleos del nitrógeno en la industria química, se encuentran en aplicaciones para excluir el oxígeno o la humedad, como interferencia en los procesos de polimerización, o para aplicaciones como diluyente, por ejemplo, en el control de las velocidades de reacción. El nitrógeno reemplaza ya a los agentes interferentes tradicionales, como es el gas natural, en la manufactura de productos electrónicos.

El nitrógeno es muy utilizado en la industria del acero para las interferencias y templado brillante. La industria de procesamiento de alimentos emplea el nitrógeno para la congelación de éstos y también como refrigerante en el procesamiento y transporte refrigerado de los alimentos congelados. Otra de las aplicaciones del nitrógeno líquido consiste en el tratamiento de metales a baja temperatura, en el ajuste de partes por concentración, para retirar el sello de los plásticos moldeados y de piezas de hule, y en criobiología para almacenar materiales biológicos, como la sangre y el semen de toro, y como refrigerante en los procesos crioquirúrgicos.

Una nueva aplicación para el nitrógeno, que crece rápidamente, radica en la recuperación terciaria del petróleo en los campos petroleros antiguos. El gas se emplea para mantener la presión en los pozos. Esto se hacía primero con el gas natural. Es frecuente emplear nitrógeno comercial para este propósito, hasta que se comprueba que es satisfactorio. Cuando así ocurre, se construye una planta productora *in-situ*.

[27]Direct Oxygenation of Wastewater, *Chem. Eng.* 78 (27) 66 (1971). Véase Cap. 3.

[28]Key Chemicals: Nitrogen, *Chem. Eng. News* 60 (29) 22 (1982); Schell, A Buoyant Industrial Gas Industry Faces the Future, *Chem. Business* May 4, p. 18, 1981; The Air-Gas Merchant Market Heats Up, *Chem. Week* 132 (5) 49 (1983).

Tabla 7.5 Propiedades del aire y sus constituyentes constantes

Gas	Volumen %	Punto triple, K	Punto de ebullición, K	Temp. crítica, K	Presión crítica, MPa
Nitrógeno	78.084	63.156	77.35	126.2	3.39
Oxígeno	20.946	54.363	90.19	154.58	5.04
Argón	0.934	83.78	87.27	150.8	4.81
Hidrógeno	0.00005	13.96	20.27	33.19	1.29
Neón	0.001921	24.55	27.09	33.19	2.68
Helio	0.0005239	*	4.215	5.20	0.22
Kriptón	0.0001139	115.95	119.81	209.4	5.40
Xenón	0.0000087	161.3	165.04	289.8	5.74
Dióxido de carbono	0.02-0.04	216.6	194.65†	304.2	7.25

*No tiene punto triple.

† Temperatura de sublimación.

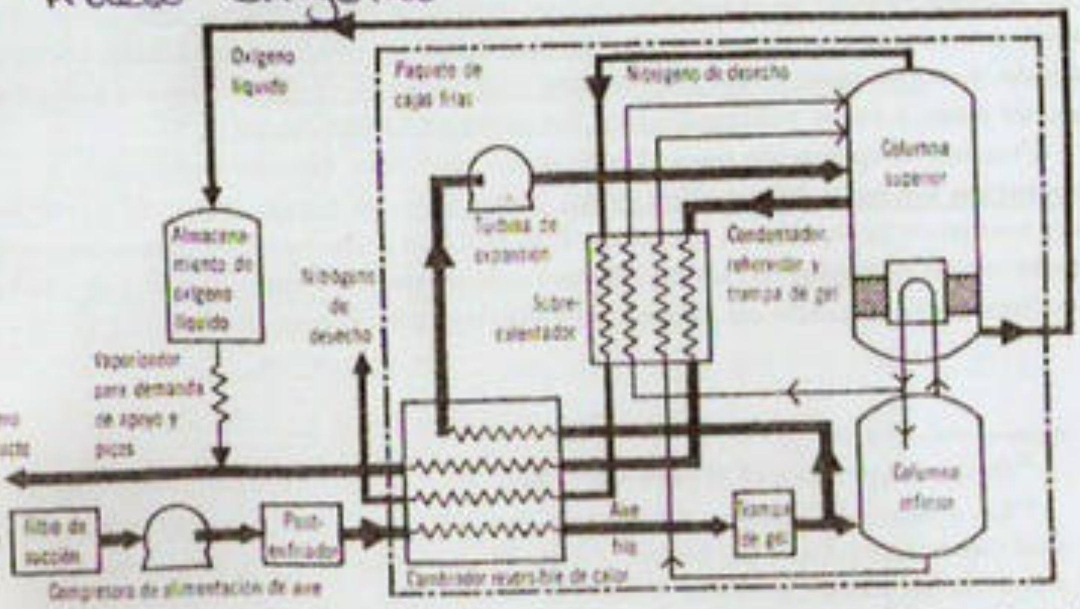
FUENTE: Scott, *Cryogenic Engineering*, Van Nostrand, New York, 1962, pp. 268–321; Mirtov, *Gaseous Composition of the Atmosphere and Its Analysis*, transl. NASA TTF-145, OTS 64-11023, U.S. Dept. Commerce, 1964.

PRODUCCIÓN. El oxígeno y el nitrógeno se producen principalmente mediante la licuefacción y rectificación del aire.[28] La producción por la disociación electrolítica del agua es de poca importancia. El aire es una mezcla de muchas sustancias, ocho de las cuales se encuentran en concentraciones invariables; siete de éstas son de importancia comercial. En la tabla 7.5 se listan los principales constituyentes del aire y sus propiedades.

La producción de oxígeno gaseoso de alta pureza, a partir del aire, por el proceso criogénico, está ilustrado en el diagrama de flujo de la figura 7.5. El aire filtrado se

[28] Latimer, Distillation of Air, *Chem. Eng. Prog.* 69 (2) 35 (1967) (estudio de la tecnología de la separación del aire); Advances in Large Scale Oxygen Production, *Adv. Pet. Chem. Refin.*, vol 9, chap. 1, Interscience, New York, 1964.

7.5= Proceso Criogénico



... (Union Carbide Corp., Linde Div.)

comprime hasta aproximadamente 520 kPa en una compresora centrífuga y después es enfriado. Luego de separar y sacar cualquier agua líquida, el aire entra al cambiador de calor inverso y es enfriado hasta cerca de su punto de rocío, en un intercambio de calor a contracorriente con los productos gaseosos que salen. A medida que el aire se enfría, la humedad se condensa primero y se congela en las paredes del pasaje del cambiador de calor. A temperaturas inferiores, el dióxido de carbono se congela también se deposita en las paredes del pasaje del cambiador. El aire que sale del cambiador de calor inverso está completamente seco y se le ha quitado más del 99% de dióxido de carbono. Se usa una adsorción en fase gaseosa sobre un lecho fijo, para eliminar lo que queda de dióxido de carbono y, lo que es todavía más importante, algunos hidrocarburos que hubieran entrado con el aire y que se encontrarían peligrosamente en presencia de oxígeno líquido. El aire limpiado es luego alimentado a la charola del fondo de la columna inferior del rectificador de doble columna. Esto se ilustra con más detalle en la figura 7.6.

El rectificador de doble columna consiste en dos columnas de destilación del tipo de charolas, que están térmicamente conectadas al centro, a través de un cambiador de calor, que sirve como condensador para la columna inferior y como rehervidor para la superior. Debido a que el nitrógeno es más volátil que el oxígeno, ascenderá en cada columna y el oxígeno descenderá. Por tanto, en el lado del rehervidor de la co-

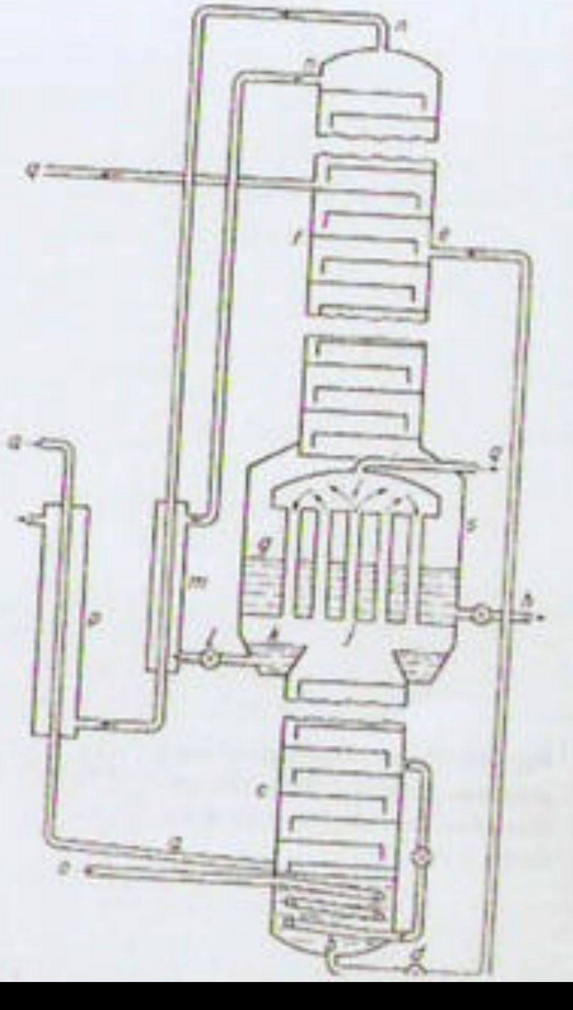


Fig. 7.6. Diagrama de Linde, de doble columna y condensador principal. El rectificador separa el aire líquido en nitrógeno, que es más volátil (p.eb. 77.4 K) y oxígeno, menos volátil (p.eb. 90.2 K). *a*) alimentación de aire frío a una presión entre 582 y 651 kPa; *b*) líquido del hervidor, rico en oxígeno (alrededor de 35% de O_2); *c*) columna inferior o de alta presión (582 a 651 kPa); *d*) válvula de estrangulamiento para el líquido del hervidor; *e*) alimentación líquida para la columna superior; *f*) columna superior o de baja presión; *g*) oxígeno líquido acumulado; *h*) salida para el oxígeno producto de 99.5% de pureza; *i*) condensador rehervidor principal, de placa y aleta; *j*) reflujo de nitrógeno líquido para la columna inferior; *k*) reflujo de nitrógeno líquido para la columna superior; *l*) válvula de estrangulamiento para el reflujo de nitrógeno; *m*) cambiador de calor de placa y aleta, reflujo de nitrógeno líquido y líquido del hervidor para el nitrógeno, producto y de desecho; *n*) vapor frío de nitrógeno hacia el condensador principal; *o*) aire frío de escape de la turbina de expansión; *p*) gas nitrógeno producto, frío; *q*) nitrógeno de desecho frío. (Union Carbide ...)

lumna superior hay una pileta de oxígeno líquido de alta pureza, en hervor, mientras que en el lado del condensador de la columna inferior, se condensa nitrógeno casi puro. Debido a que el punto normal de ebullición del oxígeno es 12.8°C más alto que el del nitrógeno, la presión en la columna inferior debe ser lo suficientemente alta para elevar la temperatura de condensación del nitrógeno lo necesario para proporcionar una fuerza positiva, impulsada por la temperatura, en el condensador principal. El nitrógeno condensado es dividido al salir del condensador principal; una porción regresa a la columna inferior como reflujo, y la otra es desviada hacia la columna superior a través del sobrecalentador de nitrógeno, para emplearse también como reflujo. Una corriente líquida rica en oxígeno (35%) sale por el fondo de la columna inferior y, después de haber sido subenfriada en el sobrecalentador de nitrógeno, sirve como corriente principal de alimentación para la columna superior. El producto oxígeno se extrae como vapor saturado del condensador principal y un producto nitrógeno de alta pureza sale como vapor saturado de la parte más alta de la columna superior. El gas remanente se extrae como una corriente de nitrógeno de desecho, de baja pureza, varias charolas abajo de la parte más alta de la columna superior.

El dióxido de carbono y los hidrocarburos ligeros tienden a acumularse en el oxígeno líquido, en el condensador principal. Estos constituyentes son eliminados mediante la recirculación del líquido del condensador principal a través de una trampa de adsorción con gel de sílice para evitar la acumulación de dióxido de carbono y de hidrocarburos peligrosos.

Las dos corrientes de nitrógeno y de oxígeno, son sobrecalentadas hasta aproximadamente 100 K en sus respectivos sobrecalentadores y son enviadas a los cambiadores inversos de calor para calentarlas hasta la temperatura ambiente en intercambio de calor con el aire de entrada. El nitrógeno y el oxígeno, ambos de alta pureza, se calientan en pasajes no inversos separados, mientras que el nitrógeno de desecho fluye a través de pasajes que se invierten periódicamente con los pasajes del aire. El nitrógeno de desecho fluye entonces por el dióxido de carbono sólido y la humedad congelada que se había depositado previamente desde el aire origina que los depósitos sublimen en el nitrógeno de desecho y sean llevados fuera del cambiador de calor. Las inversiones periódicas de los pasajes de aire y de nitrógeno de desecho aseguran que el cambiador de calor se mantiene en condición operable y de limpieza.

La refrigeración necesaria para superar la entrada de calor al proceso es proporcionada por la expansión de una parte de la corriente de aire a través de una turbina centrífuga de expansión. Idealmente, éste es un proceso isoentrópico que reduce la entalpía del aire que se expande y desecha la energía del proceso por la flecha de la turbina. El trabajo útil puede recuperarse mediante el acoplamiento de un generador eléctrico, por ejemplo, a la flecha de la turbina. El aire limpio y frío para la turbina es retirado corriente abajo del absorbedor y recalentado en un pasaje separado del cambiador inverso de calor, hasta alcanzar la temperatura apropiada para su introducción en la turbina. El recalientamiento también sirve para controlar el patrón de temperatura, y para mantener una operación limpia del cambiador inverso de calor. El aire de escape que sale de la turbina es alimentado a la charola apropiada de la columna superior.

Los cambiadores de calor son por lo general muy compactos, del tipo de construcción de placas y aletas de aluminio bronceado. Las charolas de destilación pueden ser

perforadas o de casquete de burbujeo. Los materiales de construcción son aluminio, acero inoxidable, cobre y aleaciones de cobre. Todo el equipo de baja temperatura e ensamblado con tuberías, en una o más cajas frías perfectamente aisladas con materiales no inflamables.

Se produce algo de oxígeno mediante un proceso de presión oscilante, no criogénico[30] con el uso de una malla molecular como adsorbente, para separar el oxígeno del aire comprimido a temperatura ambiente. En este proceso se produce oxígeno de purezas que van de 90 a 95%, en el intervalo de capacidad entre 1 y 60 t/día. Este proceso simple elimina la necesidad del equipo criogénico, de secadores de alimentación, de calentadores de regeneración, del encargado de los servicios y de los costos de mantenimiento.

En el proceso de adsorción con presión oscilante, patentado por la Union Carbide (Patente E.E.U.U. 3 738 087), se emplean tres recipientes. Durante la operación, cada recipiente hace un ciclo entre dos etapas, adsorción y regeneración. Un recipiente adsorbe mientras los otros regeneran, como se muestra en la figura 7.7. Cuando el recipiente que adsorbe satura su capacidad para impurezas, la alimentación de aire comprimido se cambia automáticamente a otro recipiente. El primer recipiente comienza entonces su ciclo de regeneración que se logra en tres pasos sucesivos: despresurización, purgado con oxígeno producto, y represurización parcial, después de lo cual el recipiente está nuevamente listo para la etapa de adsorción.

Las impurezas se rechazan durante los pasos de despresurización y de purga y son arrojadas a la atmósfera. La regeneración se completa a presión atmosférica. La ad

[30]Davis, Oxygen Separated from Air Using Molecular Sieve, *Chem. Eng.* 79 (23) 88 (1972); Shaner, *Production of Industrial Gases from the Air*, Union Carbide Corp. publication L-1232G

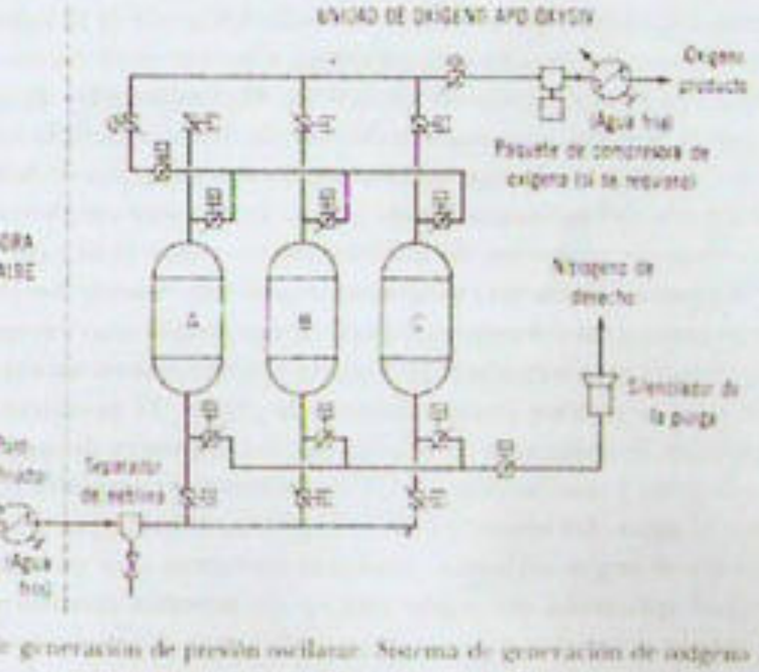


Fig. 7.7. Sistema de generación de presión oscilante. Sistema de generación de oxígeno APO "Oxy" de Union Carbide

sorción y la regeneración son automáticas y dependen solamente de las oscilaciones de la presión para operar. No hay necesidad de calentamiento o refrigeración costosos. Dispositivos automáticos de tiempo, interruptores de presión y relevadores de control realizan ciclos según el flujo del producto.

GASES RAROS DE LA ATMÓSFERA

El oxígeno y el nitrógeno son los componentes principales de la atmósfera, pero el aire también contiene casi el 1% de argón y cantidades menores de neón, kriptón y xenón (Tabla 7.5). Todos, el argón, neón, kriptón y xenón, se producen comercialmente como subproductos en grandes plantas criogénicas de separación de aire. La destilación del aire líquido se lleva a cabo normalmente en un arreglo de doble columna, tal como se ilustra en la figura 7.6. Los gases raros se producen en columnas laterales operadas en unión con la planta estándar de doble columna.

Se utiliza una combinación de doble columna y columnas laterales de rectificación, para producir argón. Puesto que el argón hierve a una temperatura justamente debajo de la del oxígeno, su nivel de concentración se acumula en la columna superior en un punto por encima del nivel del producto oxígeno. El vapor, rico en argón, es sacado de la columna superior en un punto aproximadamente a un tercio de la distancia entre el producto oxígeno y el desecho del nitrógeno, y se alimenta a una columna lateral de argón. El vapor de alimentación es, sobre todo, una mezcla de argón y oxígeno (con algo de nitrógeno) y debido a la cercanía de los puntos de ebullición de los componentes, la columna de argón se opera a una relación de reflujo relativamente alta. El reflujo líquido de la columna de argón es devuelto a la columna superior al mismo punto en donde se extrae el vapor. El producto crudo de argón se extrae por la parte superior de la columna de argón. La columna lateral de argón es accionada mediante el líquido expandido del hervidor obtenido del fondo de la columna inferior. El vapor del hervidor es alimentado a la columna superior en el mismo punto de la alimentación del aire de baja presión de la turbina. El condensador de la columna de argón incluye, por lo general, un pequeño drenaje de líquido hacia la columna superior. El propósito de este drenaje de líquido es evitar la acumulación de hidrocarburos en el recipiente de líquido del condensador de argón, ya que este condensador no está protegido por trampas de adsorción de hidrocarburos, como es el caso del condensador principal de la planta. Todas las corrientes del proceso, manejadas por la columna de argón, son regresadas a las columnas de la planta principal, con excepción del producto crudo de argón. El argón crudo es procesado todavía más en una sección de la planta que usualmente se conoce como refinería de argón. El producto crudo de argón contiene impurezas de oxígeno y de nitrógeno. La impureza de oxígeno se retira por adición de hidrógeno y combustión catalítica subsecuente, seguida por secado del gas para recuperar el agua. La impureza de nitrógeno se elimina por otro paso de destilación que produce el argón refinado, producto que tiene una pureza de 99.999%.

La principal aplicación del argón está en los procesos metalúrgicos. Una de las aplicaciones más importantes es como gas escudo (para el oxígeno) en la soldadura de metales como el aluminio y el acero inoxidable, así como en la refinación de metales

del argón se practica en los tubos de luz incandescente, como gas de relleno. El proceso más importante para la producción de acero inoxidable es el de "descarburación con argón-oxígeno", que requiere grandes cantidades de argón.

Ya que el neón hierve a una temperatura considerablemente más baja que la del nitrógeno, normalmente se colecta en el domo del condensador principal como un gas no condensable. Puede recuperarse por la adición de una columna lateral. El neón tiene aplicaciones bien conocidas como gas de relleno en los anuncios luminosos. Cantidades mucho mayores se emplean en la investigación de alta energía. También ha encontrado aplicaciones crecientes en la instrumentación y como producto criogénico seguro, de baja temperatura, para aplicaciones especiales. Está en desarrollo una nueva aplicación en el buceo a grandes profundidades, en donde las mezclas de neón y helio han demostrado varias ventajas.

Puesto que el kriptón y el xenón tienen puntos de ebullición altos, respecto del oxígeno, normalmente se acumulan en el sumidero de oxígeno líquido de la columna superior de la planta principal. La primera aplicación del kriptón es como gas de relleno en lámparas de luz. Sus propiedades térmicas son más favorables que las del argón y conducen a producir lámparas más efectivas. Adicionalmente, tanto el kriptón como el xenón se utilizan en instumentos y en aplicaciones de investigación.

Los gases muy raros, neón, kriptón y xenón, normalmente los venden las industrias como "gases de especialidad". Entre otros productos gaseosos de especialidad, se incluyen los gases de alta pureza poco común con propósitos de investigación, modelos para calibración de instrumentos y mezclas especiales para cubrir las necesidades de las industrias o de laboratorios determinados. Los departamentos de "gases de especialidad" de las compañías industriales de gas, poseen aptitudes excepcionales. La creación de mezclas de gases a la medida de los requerimientos del usuario en cuanto a pureza y exactitud de la formulación de la mezcla, es una de esas aptitudes. Envasar los gases en cualquier cantidad necesaria, es otra. Los embarques pueden efectuarse desde un litro gaseoso, envasado en una ampolleta de vidrio, hasta remolques tubulares para ser transportados por carretera, que acarrean 2 800 m^3 o más. También se tiene disponible equipo especializado que incluye válvulas, medidores de presión y de flujo, reguladores, etc., capaces de medir gases con exactitudes excepcionales, con pérdidas mínimas y sin contaminación.

HELIO

La industria del helio empezó con el descubrimiento del helio en Dexter, Kan., alrededor de 1900, pero ahora también se encuentra disponible en algunos campos localizados en Oklahoma y Texas. Las primeras plantas piloto fueron construidas para abastecer de helio a las naves aéreas más ligeras que el aire, usadas por los aliados durante la Primera Guerra Mundial para reemplazar al hidrógeno que es sumamente inflamable. El helio tiene 92.5% de la potencia elevadora del hidrógeno. Otra aplicación no tan ampliamente conocida, ha resultado de su mezcla con el oxígeno con el fin de proporcionar una atmósfera sintética a los buceadores de las grandes profundidades del mar y para los ...

En aplicaciones aeroespaciales, el helio se emplea para purgar y presurizar las naves. Éste ha sido el mercado más importante para el helio a mediados de la década de 1960.[31] Desde entonces ha habido un aumento de importancia relativa en otros mercados, como es el de atmósferas protectoras para la fabricación de titanio, zirconio y otros metales; en el tratamiento de cristales de transistores y como gas protector de las soldaduras. Entre otros de sus empleos está la detección de plomo, las aplicaciones criogénicas y la generación de ambientes a temperaturas muy bajas para los dispositivos de los superconductores. El consumo anual aumentó de 7.8×10^6 m^3 en 1962 a 26.9×10^6 m^3 en 1966, y luego declinó continuamente hasta 12.7×10^6 m^3 en 1971. En 1980 el consumo en Estados Unidos se estimó en 18.2×10^6 m^3. Estados Unidos abastece el 80% del consumo mundial y las exportaciones representan más o menos un cuarto de la producción nacional. El Departamento del Interior, en un programa de conservación del gobierno, actualmente almacena helio crudo en recipientes subterráneos, y para 1981, ya se habían acumulado 1.13×10^9 m^3. Este esfuerzo por la conservación de helio es necesario, porque el helio se pierde al irse a la atmósfera, cuando se consume gas natural. La extracción del helio de la atmósfera sería demasiado costosa. Generalmente se está de acuerdo en que este valioso recurso debería recuperarse y almacenarse hasta que llegue el momento en que haya nuevas tecnologías energéticas que requieran vastas cantidades de helio. Por varias razones gubernamentales, tanto políticas como económicas, el Departamento del Interior dejó de comprar helio a los productores privados desde 1973. Desde entonces, mucho helio se ha arrojado a la atmósfera. Con el propósito de detener este desperdicio, en 1980 se envió al Congreso un proyecto de ley, para ordenar que el Departamento del Interior adquiriera helio para almacenarlo, ya sea separándolo del campo Tip Top, del gobierno, o mediante su compra a las compañías privadas. El proyecto indicaba una meta de almacenamiento de 1.8×10^9 m^3 para fines de 1985, y de 2.4×10^9 m^3 para 1990.[32]

En 1981, 6×10^6 m^3 de helio se producían y distribuían para apoyar algunos programas federales, como son los lanzamientos de transbordadores espaciales de la NASA, la investigación de armas avanzadas del Departamento de Defensa y la investigación sobre conversión de energía para la próxima generación del Departamento de Energía. Del gas distribuido de esta forma, 2.8×10^6 m^3, se extrajeron del gas natural y 3.2×10^6 m^3 se sacaron del campo de gas de Cliffside, que abastece los recipientes del gobierno. Mobil Oil completó dos pozos en 1979 y 1980 en el campo Tip Top en Sublette, Wyo. Estos pozos no están siempre en producción, pero las reservas de este campo se estiman en 1.42×10^9 m^3. Casi todo el campo Tip Top se encuentra en terrenos federales.

Una planta típica extrae el 2% de helio del gas natural en un gasoducto que cruza el lugar, con una eficiencia de extracción de 92 a 95%. El gas del gasoducto entra a 3 o 4.5 MPa, primero se lava para quitarle agua e hidrocarburos condensables, y después se pasa a través de un limpiador de gas que le quita el polvo del gasoducto. Del

[31] Chopey, What's Next For Helium? *Chem. Eng.* **81** (12) 40 (1974).

[32] Anderson, Congress Renews Helium Conservation Effort, *Chem. Eng. News*, **58** (23) 11 (1980); Helium Conservation Drains Federal Funds, *Chem. Eng. News*, **47** (51) 46 (1969); ECT, 3d ed., vol. 12, 1980, pp. 249-287.

limpiador, el gas va a las torres de absorción en las que el CO_2 es eliminado por una solución de MEA y dietilenglicol y, finalmente, pasa a través de un secador de bauxita. Para el paso de separación del helio crudo, el gas purificado entra en unidades grandes, como cajas, de 12 m de alto, con una sección transversal de 3 por 3 m, que operan en paralelo. Después de entrar en las unidades, el gas es enfriado primero a −156°C por intercambio de calor con el helio crudo que sale y el gas natural agotado. La corriente enfriada se expande en una columna separadora-rectificadora, en donde, con la ayuda de una corriente lateral de nitrógeno frío a baja presión, dentro de un serpentín, se licua el gas natural y se separa. El gas rectificado, o gas helio crudo (75% de helio, 25% de nitrógeno), pasa a través de un cambiador de calor a contracorriente del gas entrante.

El gas natural agotado, como líquido, pasa, desde el fondo del separador-rectificador, a través de una válvula de expansión y también ayuda a enfriar el gas de alimentación que entra, después de lo cual deja la unidad, es comprimido, y luego regresa al gasoducto. Para dar enfriamiento y para ser útil en una corriente lateral fría, el nitrógeno de alta presión se enfría por expansión y se divide en dos partes. Una de ellas se sigue enfriando hasta alrededor de −179°C por expansión a través de dos turboexpansores centrífugos localizados fuera de la unidad de caja para separación, y esta corriente enfría más la porción sin expandir de la corriente original de nitrógeno.

Para purificar el gas helio crudo, las trazas de hidrógeno se eliminan primero en un reactor con una pequeña cantidad de aire, en donde se oxidan mediante agua, y la utilización de un catalizador de platino. El gas libre de hidrógeno es purificado más mediante un proceso de adsorción con presión oscilante (APO). La unidad APO elimina todos los contaminantes hasta niveles muy bajos, a menudo inferiores a 10 ppm. El neón, sin embargo, no es eliminado por el proceso APO, pero, para la mayor parte de los usos del helio, no se le considera un contaminante.

Existen plantas[33] en operación para abastecer de helio líquido (p. eb. −268.9°C a 101 kPa, comparado con −252°C para el hidrógeno). La primera planta que se encuentra en Amarillo, Texas, producía 100 L/h. La División Linde de la Union Carbide Corp. ensambló esta planta dentro de un recipiente tipo Dewar (esto es, una botella termo) de 6 m de altura y 2.7 m de diámetro. La dificultad estriba en que el *helio comprimido no ejerce el efecto enfriador Joule-Thomson con la expansión, hasta que se alcanza −267°C.* El gas helio se comprime hasta 1.9 MPa a 27°C donde entra en la caja fría de Dewar. Aquí es enfriado hasta −187°C en el primero de los tres cambiadores de calor de aluminio, tipo de aleta, contra el helio reciclado y nitrógeno gaseoso y líquido, frío (a −193°C). Las trazas de impurezas que sigue se eliminan en una trampa de gel, y la corriente de gas se enfría todavía más, hasta −248°C, en un cambiador de calor, contra el helio reciclado. El efluente se divide en dos corrientes, de modo que la corriente grande pueda enfriarse al expandirse de 1.8 MPa a 27 kPa en una máquina de expansión, autoenfriándose así hasta −260°C y para proporcionar de este modo un medio de intercambio de calor para enfriar aún más la fracción más pequeña. Finalmente, la corriente combinada se enfría hasta −267°C por la corriente

[33] Chopey, Liquid-Helium Plant Tackles Gas That's Hardest of All to Liquefy, *Chem. Eng.* **69** (20) 76 (1962); Liquid Helium Plant, *Chem. Eng.* **70** (15) 86 (1963); Haul Helium Faster, *Chem. Week* **99** (8) 57 (1966).

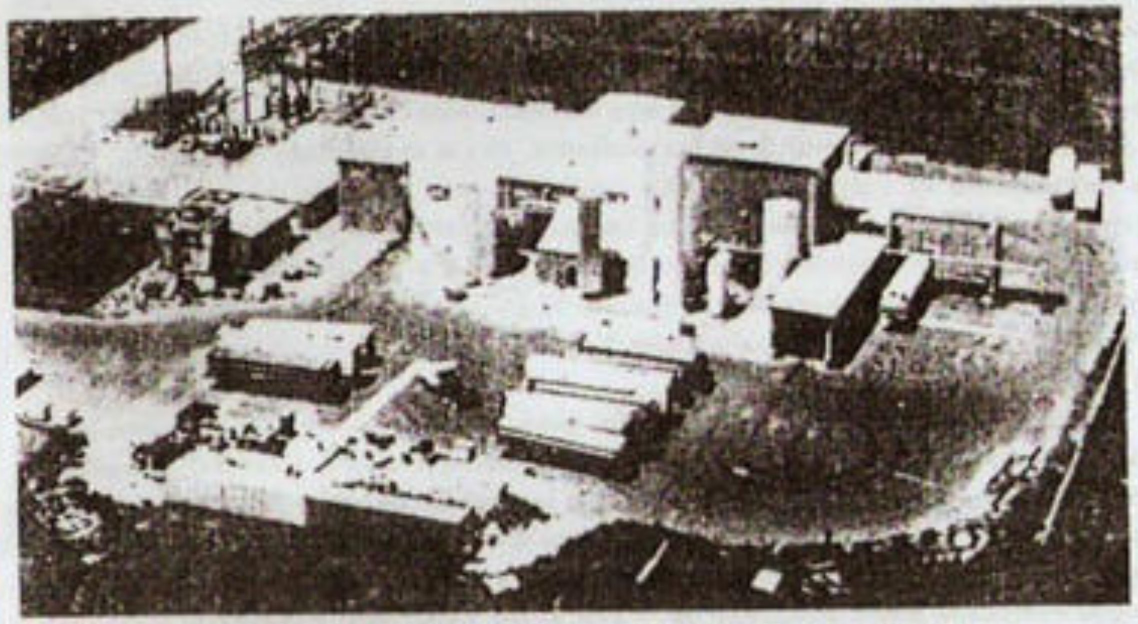


Fig. 7.8. Planta de producción de helio de Linde, de Unión Carbide, en Bushton, Kan.

reciclada. Aquí, el efecto Joule-Thomson es positivo y, por la expansión de 1.8 MPa a 51 kPa, el helio se autoenfría en un recipiente separador para licuar alrededor del 15% del helio a −268°C. El gas helio se recicla.

La planta de helio líquido de la compañía Kansas Refined Helium, ubicada en Otis, Kan., tiene una capacidad anual de 6.1×10^6 L de helio líquido. Esta planta abastece a la compañía Air Reduction (Airco) con helio líquido para su distribución en el país. Airco tiene camiones remolques de 38 000 L, así como envases criogénicos especiales para entregar el helio. La División Linde de la Unión Carbide Corp., tiene una planta en Bushton, Kan., como se ilustra en la figura 7.8.

ACETILENO

USOS Y ECONOMÍA.[34] El acetileno se emplea, junto con el oxígeno, para obtener alta temperatura para la soldadura, y en la manufactura de productos químicos industriales como el cloruro de vinilo, acrilonitrilo, polivinilpirolidona, tricloroetileno y ácido acético. Algunos de estos compuestos también se derivan de otras fuentes, como es el etileno; sólo un producto químico se produce casi siempre por el proceso del acetileno: se trata del cloropreno y su polímero, el neopreno. Los estudios de las reacciones del acetileno a altas presiones (la técnica de Reppe a alta presión) son muy importantes, ya que las reacciones de vinilación, etinilación y polimerización, han abierto un nuevo campo de la química al introducir muchos nuevos compuestos.

[34] Acetylene, *Chem. Eng. News* 40 (29) 54 (1963) (excellent use and production data); Miller, *Acetylene*, vol. 1, Academic, New York, 1965; Hardie, *Acetylene Manufacture Uses*, Oxford, New York, 1965; Sittig, *Acetylene Processes and Products*, Noyes, Park Ridge, N.J., 1968; Lorber et al., Acetylene Recovered from Ethylene Feedstock, *Chem. Eng.* 78 (15) 33 (1971); Baur, Acetylene from Crude Oil, *Chem. Eng.* 76 (3) 82 (1969) (process flowsheet); Acetylene from Coal Soon, *Chem. Eng.* 76 (6) 76 (1969).

PRODUCCIÓN. Hasta hace poco, todo el acetileno se elaboraba por la reacción del carburo de calcio con agua:

$$CaC_2(c) + 2H_2O(l) \rightarrow Ca(OH)_2(c) + C_2H_2(g) \qquad \Delta H = -126 \text{ kJ}$$

Hay dos métodos principales para generar acetileno por el proceso del carburo de calcio. El método intermitente de carburo-al-agua o húmedo, que se lleva a cabo en un casco cilíndrico con agua y que en la parte superior tiene una caja con tolva e instalaciones para alimentación. El carburo se alimenta al agua a una velocidad determinada, hasta que se agota. El hidróxido de calcio se descarga en forma de una lechada de cal que contiene alrededor de 90% de agua. Para aplicaciones industriales a gran escala la "generación en seco", es un proceso continuo y popular que tiene alimentación automática. En éste, se emplea 1 kg de agua por kilogramo de carburo, y el calor de reacción (6.2 MJ por pie cúbico de acetileno) es disipado en gran medida por la evaporación del agua, la cal quedará como subproducto, en estado seco, la cual es bastante fácil de manejar. Parte de esto puede reciclarse a los hornos de carburo. Se necesita una agitación continua para evitar el sobrecalentamiento, ya que la temperatura debe mantenerse por debajo de 150°C y la presión debe ser inferior a 204 kPa.

Se aplican los métodos más modernos para la fabricación del acetileno al pasar por la *pirólisis*, o *desintegración del gas natural* o de alimentaciones de hidrocarburos líquidos. Los procesos de mayor interés incluyen una oxidación parcial, mediante el empleo del oxígeno, una desintegración térmica, y un arco eléctrico para suministrar temperatura elevada y energía. Un procedimiento con arco eléctrico fue aplicado comercialmente en Huels, Alemania. La energía libre del acetileno disminuye a temperaturas más altas. A 1 600 K (1 327°C) y más, el acetileno es más estable que otros hidrocarburos[35] pero se descompone en sus elementos. Por tanto, el tiempo de conversión o de división, debe ser increíblemente corto (de milisegundos). La cantidad de energía necesaria es muy grande.

$$2CH_4(g) \rightarrow C_2H_2(g) + 3H_2(g) \qquad \Delta H_{1500°C} = +405 \text{ kJ}$$
$$CH_4(g) \rightarrow C + 2H_2(g) \qquad \Delta H = +85 \text{ kJ}$$

Sin embargo, la descomposición del CH_4 en sus elementos comienza a los 850 K (578°C), por lo que compite con su degradación a acetileno. Para disminuir esta degradación, después de elevar al CH_4 (o a otro hidrocarburo) a una temperatura elevada, de más o menos 1 500°C por milisegundo, la masa de la reacción debe enfriarse

[35] ECT, 3d ed., vol. 1, 1978, pp. 211-245 tablas y otros datos técnicos y de termodinámica: Leroux and Mathieu, Knetics of the Pyrolysis of Methane to Acetylene, *Chem. Eng. Prog.* 57 (11) 54 (1961); Aceetylene Flame Technology, *Chem Eng. Prog.* 61 (8) 49-67 (1965) (four articles); Kampter et al., Acetylenee from Naphtha Pyrolysis, *Chem. Eng.* 73 (5) 80 and 93 (1966) flujograma y costos de operación de craqueo de altas temperaturas

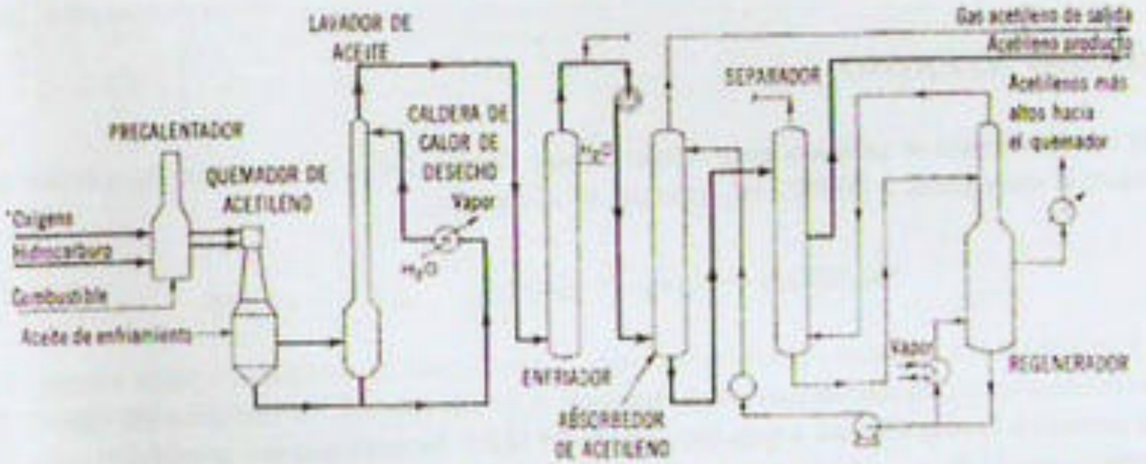


Fig. 7.9. Diagrama de flujo para el acetileno, por oxidación parcial, a partir de la alimentación de hidrocarburos. *(Chemical Construction Co.)*

con agua casi instantáneamente. Muchos diagramas de flujo con datos técnicos están descritos en el ECT (ver cita) y también en el *1979 Gas Processing Handbook*.[36]

Es probable que la combustión parcial del gas natural sea el método más utilizado por los fabricantes de productos químicos con experiencia (Union Carbide, Tennessee Eastman, Monsanto, American Cyanamid, y Rohm & Haas). Esto se presenta como un diagrama de flujo en la figura 7.9 e incorpora las conversiones químicas que se acaban de transcribir. El proceso se puede detallar en las siguientes secuencias coordinadas:

El oxígeno (de 90 a 98%) y el gas natural se precalientan separadamente a unos 650°C, mediante la utilización de gas combustible.

Los dos gases calientes son conducidos a un quemador o convertidor, donde se mezclan, con una relación molar de 0.60:100 para oxígeno-metano.

El horno o quemador para esta combustión parcial consiste de tres partes: una cámara de mezclado, una flama o zona de conversión química, seguida por una cámara de enfriamiento con rociadores de aceite o agua de enfriamiento. La conversión química es una combustión parcial (dos tercios) del metano, casi instantánea.

La reacción global del metano (combustión y división) es del 90 al 95%, mientras que el oxígeno se convierte en un 100%. El tiempo de residencia es 0.001 a 0.01 s. El acetileno y los gases se enfrían rápidamente por medio de aceite de enfriamiento o por rociadores con agua a 38°C y tienen la siguiente composición típica, en porcentaje:

Acetileno	8.5	Metano	4
Hidrógeno	57	Acetilenos más altos	0.5
Monóxido de carbono	25.3	Inertes	1.0
Dióxido de carbono	3.7	Total	100

El hollín se elimina en un filtro de carbón.

Los gases limpios se comprimen a 1.14 MPa.

[36] *Hydrocarbon Process.* 58 (4) 99-170 (1979).

El acetileno se extrae en una columna (empacada) por medio de un solvente selectivo (p. ej., dimetilformamida). El dióxido de carbono se vaporiza y se separa por la parte superior, fuera del solvente rico, en una columna (empacada), donde el acetileno se fracciona, para dar un producto de 99% + con un rendimiento entre 30 y 36%, proveniente del carbono en el gas natural.

Los acetilenos más altos y el agua se separan a presión reducida, y el solvente se emplea otra vez.

En el proceso de Wulff[37] para la producción de acetileno se empleaba un horno de arco para pirolizar los hidrocarburos hasta acetileno. Se ha comprobado que esto resulta muy costoso para entrar en el mercado de competencia, ahora que los costos de energía han aumentado en exceso. Éste se describe en CPI, 4a. ed.

El acetileno se recupera también a partir de la alimentación del etileno antes de la polimerización del etileno.[38]

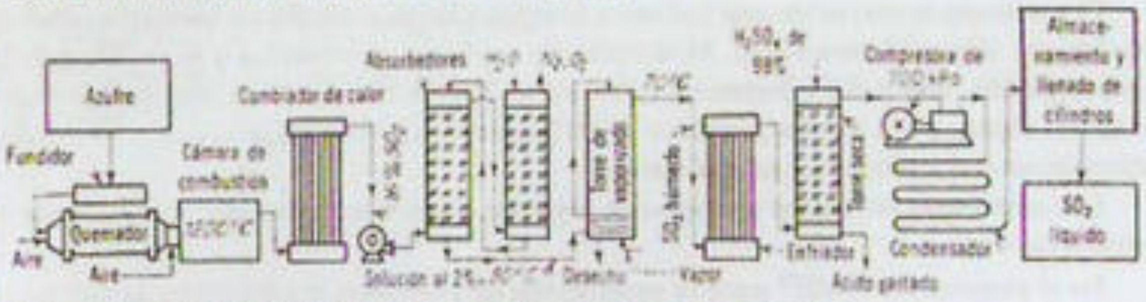
DIÓXIDO DE AZUFRE[39]

El dióxido de azufre se puede producir al quemar el azufre o tostar los sulfuros metálicos en un equipo especial. También se obtiene mediante la recuperación de los gases de desecho de otras reacciones. Su producción y la compresión subsecuente, así como el enfriamiento para formar dióxido de azufre líquido, el cual hierve a −10°C, se muestran en la figura 7.10. Por medio de cuidadoso control de la cantidad de aire que entra en la cámara de combustión, se logra producir dióxido de azufre hasta 18% en volumen, a una temperatura de 1 200°C. A medida que los gases de la cámara de combustión pasan a través del cambiador de calor, calientan el agua para las calderas. Los gases enfriados, que contienen entre 16 y 18% de dióxido de azufre, se bombean a los absorbedores a través de bombas a prueba de ácidos. La fuerza de la solución de los absorbedores depende de la temperatura y la fuerza de los gases de entrada, pero, por lo general, la concentración es como de 1.3% con temperatura cercana a 30°C. Se pierde una cantidad muy pequeña alrededor de 0.02% de dióxido de azufre en la salida del segundo absorbedor. La temperatura de los vapores provenientes de la torre de vaporización depende del diseño de la torre, pero usualmente es alrededor de 70°C. Los vapores se enfrían y pasan a través de una torre de secado en la que se utiliza ácido sulfúrico al 98%. Se pueden emplear otros agentes desecantes, y en algunas plantas, se elimina totalmente por un procedimiento especial el empleo del secador de ácido sulfúrico. El dióxido de azufre se licua por compresión a alrededor de 710 kPa y por enfriamiento. Después es almacenado en cilindros.

[37] *McGraw-Hill Encyclopedia of Science and Technology*, vol. 13, McGraw-Hill, New York, 1977, p. 270.

[38] Lorber, Reimann, and Rottmayr, Acetylene Recovered from Ethylene Feedstock, *Chem. Eng.* 78 (17) 83 (1971).

[39] Yaws, Li and Kuo, Sulfur Oxides, *Chem. Eng.* 81 (14) 85 (1974); Potter and Craig, Commercial Experience with an SO_2 Recovery Process, *Chem. Eng. Prog.* 68 (8) 53 (1972); Profit in Stack Gas, *Chem. Week* 103 (3) 53 (1968).



Para producir 100 kg de SO_2 líquido, se requieren los siguientes materiales y servicios.

Azufre	54 kg	Electricidad	1.5 MJ
H_2SO_4 (98%)	30 kg	Vapor	340 kg
Agua	7 500 L	Labor de dirección	1.1 hora hombre

Fig. 7.10. Diagrama de flujo para la producción de dióxido de azufre líquido.

El dióxido de azufre se embarca en forma líquida a una presión de 200 a 300 kPa. Se puede envasar en cilindros de acero con capacidades entre 22 y 45 kg, en tanques de 1 t, o en carros-tanque de 15 t. Sus empleos son numerosos. El gas de grado comercial puro que no contenga más de 0.05% de humedad, es adecuado para la mayoría de las aplicaciones. Sin embargo, uno de grado más puro, que contenga menos de 50 ppm de humedad, se utiliza para refrigeración. El dióxido de azufre también sirve como materia prima en la producción de ácido sulfúrico. Tiene aplicaciones como agente blanqueador en la industria textil y de alimentos. Después del empleo del cloro en las plantas de agua potable y en las fábricas de textiles, el dióxido de azufre es efectivo para eliminar el exceso de cloro. Es un desinfectante seguro y se emplea para la asepsia de los barriles de madera, de los aparatos de cervecería y para prevenir la formación de moho en el secado de las frutas. El dióxido de azufre controla eficazmente la fermentación en la fabricación del vino. Se utiliza en el proceso de sulfito para la pulpa de papel, como solvente líquido en la refinación del petróleo, y como materia prima en muchas plantas, p. ej., en lugar de los sulfitos, bisulfitos o hidrosulfitos comprados.

MONÓXIDO DE CARBONO

El monóxido de carbono es uno de los constituyentes más importantes del gas de síntesis. Se obtiene en forma puro por medio de procedimientos criogénicos, con hidrógeno como coproducto. Es una materia prima importante en la producción de metanol y otros alcoholes e hidrocarburos. Es un poderoso veneno. Se utiliza para elaborar disocianato y acrilato de etilo, por medio de las siguientes reacciones:

$$2CO + 2Cl_2 \longrightarrow 2COCl_2 \longrightarrow CH_3C_6H_3(NCO)_2 + 4HCl$$

$$CO + CH{:}CH + C_2H_5OH \xrightarrow[HCl]{Ni(CO)_4} CH_2{=}CHC(=O)OC_2H_5$$

ÓXIDO NITROSO

El óxido nitroso se prepara generalmente por medio del calentamiento de nitrato de amonio muy puro a 200°C, en retortas de aluminio.

$$NH_4NO_3(c) \rightarrow N_2O(g) + 2H_2O(g) \qquad \Delta H = -36.8 \text{ kJ}$$

La purificación consiste en un tratamiento con un producto cáustico para extraer el ácido nítrico y con dicromato para eliminar el óxido nítrico. Se embarca en cilindros de acero en forma líquida a una presión de 10 MPa. Se utiliza como anestésico, usualmente mezclado con oxígeno.

REFERENCIAS SELECTAS

Anon.: *Hydrogen, Engineering Design Data*, NBS Monograph 168, Natl. Bur. Standards, 1982.
Adler, L. B. and H. B. Shuey: *Acetylene Handling*, AIChE, New York, 1963.
Clarke, T. G.: "Helium" in *Minerals Handbook*, U.S. Bureau of Mines, 1977.
Cryotech 1973 Proceedings: The Production and Use of Industrial Gases, IPC Science and Technology Press, London, 1974.
Falbe, J.: *Carbon Monoxide in Organic Synthesis*, Springer-Verlag, New York, 1970.
Foh and coworkers: Paper presented at IGT Symposium, "Hydrogen for Energy Distribution," July, 1978.
Hardie, D.: *Acetylene, Manufacture and Uses*, Oxford, New York, 1965.
Kohl, A. L. and F. C. Riesenfeld: *Gas Purification*, 2d ed., Gulf, Houston, 1974.
Kropschot, R. H., B. W. Birmingham, and D. B. Mann: *Technology of Liquid Helium*, Natl. Bur. Standards Monograph 111, 1968.
McClintock, M.: *Cryogenics*, Reinhold, New York, 1964.
Meyer, B.: *Sulfur, Energy and Environment*, Elsevier, New York, 1977.
Miller, S. A.: *Acetylene: Its Properties, Manufacture and Uses*, Academic, New York, 1967, 3 vols.
Raghurman, K. S. and T. Johansen: The Role of Hydrogen in Chemical, Petrochemical and Petroleum Industries, *KII Newsletter*, April 1975.
Rylander, P. N.: *Organic Synthesis with Noble Metal Catalysts*, Academic, New York, 1973.
Stowasser, W.: "Oxygen" in *Mineral Facts and Problems*, U.S. Bureau of Mines Bull. 667, 1980.
Webber, L. A.: *Thermodynamic and Related Properties of Oxygen*, NASA Ref. Pub. 1101, Natl. Bur. Standards, Dec. 1977.

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS
CIUDAD UNIVERSITARIA

Capítulo **8**

Carbón industrial

El elemento carbono existe en tres modificaciones alotrópicas: el carbono amorfo, el grafito y el diamante, los cuales se emplean en la industria.[1] En general, el carbono es químicamente inerte y no se funde a la presión atmosférica. El grafito y el diamante resisten la oxidación, incluso a temperaturas elevadas. Algunas aplicaciones industriales dependen de que el carbono sea químicamente inerte. Por otra parte, el carbono amorfo puede ser activado, en cuyo caso tiene una gran capacidad para adsorber selectivamente desde el estado gaseoso o el líquido. Por ser sustancias no metálicas, el carbono y el grafito poseen conductividades eléctrica y térmica muy satisfactorias. La conductividad térmica del carbono de base coque grafitado, es superior a la mayoría de los metales. Tanto el carbono amorfo fabricado, como los productos del carbón grafítico tienen muy bajos coeficientes de expansión térmica y buena conductividad térmica, lo que les imparte alta resistencia a los choques térmicos.

El carbono es un elemento extremadamente versátil y provechoso. Sus aplicaciones crecen año con año. En 1928, Mantell[2] escribió, "La posibilidad de que se expandan las industrias del carbono son muy grandes, ya que están íntimamente ligadas a la vida tan compleja que llevamos en la actualidad." Esta expansión se ha realizado.[3] La utilidad del carbono resulta aparente sólo cuando separamos las numerosas fases de nuestra vida cotidiana en las que es esencial este elemento tan adaptable: en el pigmento negro de la tinta de nuestros libros, revistas y periódicos; en el papel carbón; en los lápices; así como en el color negro de muchas pinturas, en los acabados de los automóviles y en el betún de los zapatos; como un constituyente para el fortalecimiento y endurecimiento de las llantas de hule, de los tubos y de otros productos de hule; y como un *elemento esencial en la construcción de una gran cantidad de equipos eléctricos y nucleares*, desde la aspiradora casera hasta los dínamos más grandes y los reactores nucleares. El arco de carbón se utiliza en la producción de radiación visible y ultravioleta en un gran número creciente de procesos industriales dependientes de las reacciones fotoquímicas.

---

[1] El carbono como carbón se estudió en los capítulos 1 a 6.

[2] Mantell, *Industrial Carbon*, Van Nostrand, New York, 1st ed., 1928, and 2d ed., 1946.

[3] Riley, New World of Carbon and Graphite, *Mater. Des. Eng.* **56** (9) 113 (1962); Riley, *Graphite in Ceramics for Advanced Technologies*, Hove and Riley (eds.), Wiley, New York, 1965, pp. 14–75; Cahn and Harris, Newer Forms of Carbon and Their Uses, *Nature* **221** 132–141 (1969); Walker and Thrower, *Chemistry and Physics of Carbon*, Marcel Dekker, New York, 1973.

El carbón industrial no fabricado está representando por el negro de humo, el negro de carbón, el carbón activado, el grafito y los diamantes industriales. Los tres primeros son ejemplos del carbono *amorfo*. El *negro de humo* es hollín formado por la quema incompleta de sólidos o líquidos carbonáceos. Gradualmente reemplazado en la mayoría de las aplicaciones por el *negro de carbón*, el más importante de estas variaciones amorfas y que también es producto de una combustión incompleta. El *carbón activado* es carbono amorfo que ha sido tratado con vapor y con calor hasta tener una afinidad muy grande para adsorber muchos materiales. El *grafito* es una modificación cristalina del carbono, suave, y cuyas propiedades difieren mucho de las del carbón amorfo y del diamante. Los *diamantes industriales*, tanto los naturales como los sintéticos, se emplean para taladros, herramientas especiales, cortadores de vidrio, troqueles de trefilado, sierras de diamante, y muchas otras aplicaciones, en las que ésta, la más dura de todas las sustancias, es esencial.

NEGRO DE HUMO

El negro de humo[4] u hollín, es un viejo producto elaborado, desde hace muchos años, mediante la combustión restringida de resinas, petróleo o subproductos del alquitrán de hulla. Ha sido reemplazado gradualmente en el mercado de los pigmentos, en particular, en Estados Unidos, por el negro de carbón, el cual tiene fuerza de teñido y cualidades colorantes superiores, pero en las manufactura de escobillas de carbón para equipo eléctrico o para carbones de iluminación, el negro de humo es todavía un constituyente muy importante. Su color es negro gris azulado, en vez del negro profundo del negro de carbón; este negro acerado es buscado por algunos pulidores de metales y por los fabricantes de lápices. La producción anual se estima en unas 13 000 t.[4a]

En Estados Unidos se queman aceites de alquitrán o aceites de petróleo, con una cantidad restringida de aire, para formar hollín o negro de humo. El hollín es recolectado en grandes cámaras, de donde se extrae el negro de humo *crudo*, el cual se mezcla con alquitrán, se moldea en forma de ladrillos o *amasados*, y se calcina a alrededor de 1000°C para destruir lo voluminoso. Los amasados calcinados se muelen hasta hacer un polvo fino. Algunos hornos eliminan las impurezas empirreumáticas por calcinación en la corriente gaseosa de los hornos en donde se forman. El desarrollo del proceso del negro de humo en años recientes ha evolucionado en forma similar al del proceso del negro de carbón en horno de aceite (que se tratará después).

Las escobillas de carbón para utilizarlas en maquinaria eléctrica, se elaboran por medio de la mezcla del negro de humo con brea para formar una masa plástica. Se puede agregar coque de petróleo o grafito a la mezcla para impartirle propiedades especiales. Se forman planchas o bloques de los cuales se tornean las escobillas por extrusión o por moldeado de alta presión, y estas planchas *frescas* se hornean después a temperatura elevada, durante varios días, para expulsar la materia volátil.

[4]ECT, 2d ed., vol. 4, 1964, pp. 254–256; 3d ed., vol. 4, 1978, p. 653; Mantell, *Carbon and Graphite Handbook*, Interscience, New York, 1968, chap. 5.

[4a]t = 1000 kg.

Cuando se requieren carbones para la producción de luces de arco especiales, se moldea por extrusión una mezcla de coque de petróleo y carbón descompuesto térmicamente, en forma de tubo. Este tubo se hornea a 1450°C, y un *núcleo* de material seleccionado se forza dentro de su centro y se calcina nuevamente. El tipo de radiación emitida por el arco depende, en gran medida, del material empleado en el núcleo, el que con frecuencia consiste en una mezcla de harina de negro de humo, de óxidos de tierras raras y fluoruros, con alquitrán de hulla como aglutinante. Cada mes se venden millones de carbones de iluminación, en tiempos de paz y para proyectores de cine. En épocas de guerra, se utilizó en los reflectores una gran cantidad de carbones de iluminación.

NEGRO DE CARBÓN

La primera fábrica que elaboró negro de carbón[5] en Estados Unidos fue construida en 1872 New Cumberland, W. Va. El negro de carbón se producía por el enfriado de una flama de gas ardiendo, contra losas de esteatita, y por el raspado del carbón producido. En 1883, se patentó el proceso de rodillos, y en 1892, McNutt perfeccionó el proceso de canal. La primera producción de 12 000 t fue moderada. En 1904, en Inglaterra S.C. Mote informó sobre el efecto reforzante que imparte el negro de carbón al hule. En el verano de 1912, La B.F. Goodrich, Co., convencida del valor del negro de carbón en la industria del hule, presentó una muestra de carga de carro del material y más tarde, en ese año, ordenó compra 500 t/año. La llegada de este nuevo mercado estimuló a la industria. Su expansión ocurrió rápidamente y el gas natural fue la materia prima inicial. El primer proceso térmico del negro de carbón se patentó en 1916, y la producción empezó en 1922; el horno de gas hizo su aparición comercial en 1928. En noviembre de 1943, la primera planta de horno de aceite para fabricar el negro de carbón se puso en marcha en Texas. En 1947, le fue entregada una medalla, el premio Charles Goodyear, de la divisón de hule de la Sociedad Química Americana, a J.C. Krejci, como reconocimiento por su trabajo pionero en el proceso del horno de aceite.

El precio de venta del negro de carbón se ha reducido mucho, a medida que la industria se ha expandido. En 1872, el precio era de 5.50 dólares por kilogramo, y para 1967 había descendido a 13 centavos por kilogramo. Sin embargo, los precios volvieron a subir a causa del gran incremento de los precios del petróleo y a la inflación general.En 1981 los precios del negro del carbón variaban entre 70 y 84 centavos por kilogramo. El crecimiento del mercado del negro de carbón en Estados Unidos se muestra en le figura 8.1. La declinación actual se debe a que el negro de carbón se emplea esencialmente para la elaboración de un producto, es decir, para llantas de automóvil, y la llegada de coches más pequeños ha significado que las llantas sean más pequeñas y, por lo tanto, que haya una demanda menor de negro de carbón. Las llan-

[5]Hasta la fecha, el negro de humo era la única forma comercial del "negro de carbón" que es el término genérico de la familia de los carbonos coloidales. El negro de carbón y el negro de humo son químicamente semejantes, pero difieren en el tamaño y forma de la partícula. ECT, 3d ed, 1978, vol. 4, p. 632.

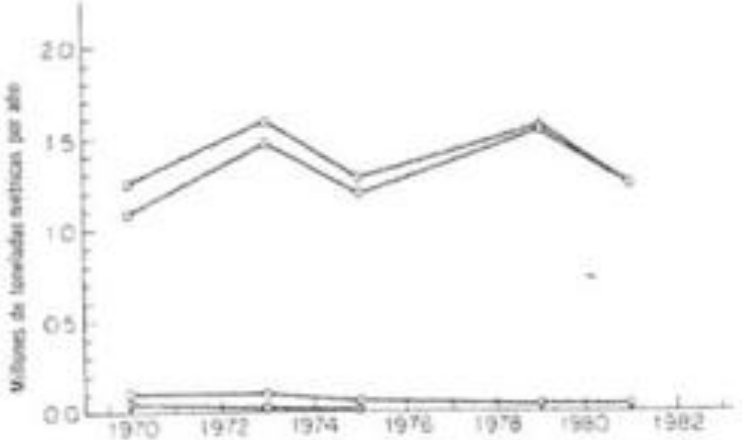


Fig. 8.1. Crecimiento del mercado de negro de carbón en Estados Unidos. 1970-1981.

tas radiales duran mucho más que las de tipo antiguo, y por lo anterior la demanda de llantas de reemplazo ha disminuido mucho. Esta declinación de la demanda, así como el agudo aumento en los precios de las materias primas, ha obligado a cerrar varias plantas antiguas e ineficientes, en un esfuerzo por mantener una base rentable para las plantas que permanecen abiertas.[6]

El negro de carbón es un tipo de material carbonáceo, muy finamente dividido, esencialmente no poroso, que se produce mediante un proce pirolítico, petroquímico, controlado con mucha precisión. Los mejores negros de grado hule son partículas esféricas de carbón (en el intervalo que va desde 10 a 75 nm de diámetro), fundidas juntas en racimos como de uvas. Cada partícula está compuesta de varios miles de haces de microcristalitos, apilados juntos en un orden aleatorio (turbostrático).[7] Cada haz consta de tres a cinco planos micrografíticos o plaquetas, de forma elíptica y con ejes de una longitud de más o menos 1.5 a 1 nm, apilados en forma no exactamente paralela. El espacio entre capas, de 0.348 a 0.356 nm, el ligeramente mayor que el del grafito (0.3354 nm).

Se cree que alrededor del 50 a 80% de los átomos de carbono en el negro de carbón están presentes en los haces de microcristalitos, mientras que el resto es carbón desorganizado. En la superficie del carbón, oxígeno, azufre y a veces otros elementos, interaccionan con las posiciones hidrógeno de las plaquetas de los compuestos aromáticos polinucleares, para formar complejos que, por lo general, son análogos a las clases de compuestos de química orgánica (p. ej., el ácido carboxílico, los productos fenólicos, las quinonas, etc.). El contenido de oxígeno de la mayoría de los negros de horno de aceite, de grado hule, usualmente está por debajo de 1%, pero es mayor (3 a 8%) para los tipos de grado-tinta.

USOS Y ECONOMÍA. Aproximadamente el 94% del consumo nacional de negro de carbón es para los productos de hule, especialmente para las llantas (67% del total), ta-

[6]Schell, Black Days for Carbon Black, *Chem. Business*, Dec. 14, p. 49, 1981.

[7]Deviney, Surface Chemistry of Carbon Black and Its Implications in Rubber Chemistry, *Advan. Colloid Interface Sci.* **2** 237-259 (1969).

cones de zapatos y artículos mecánicos, en donde se usa para mejorar las cualidades de uso al impartirles dureza. El negro de carbón ha hecho posible la adopción del hule sintético, especialmente el copolímero estireno-butadieno (HEB) para llantas de automóviles. Los negros de horno de alta-abrasión, cuando se combinan con el HEB "polimerizado en frío", producen estrías en las llantas que invariablemente tienen mayor durabilidad que los controles compuestos con hule natural y negros de canal. El compuesto de hule en las llantas modernas contiene alrededor de 35% de negro de carbón, lo que explica el papel de la industria hulera como el principal consumidor de negro de carbón. La mayor parte de las tintas para impresión también están basadas en el negro de carbón. En este caso, los negros de carbón no deben ser comprimidos, deben molerse fácilmente y absorber aceite sin dificultad. Los pigmentos en los plásticos, las pinturas, lacas y esmaltes negros, por lo general contienen negro de carbón. Los negros de carbón grado-color usados para las tintas y las pinturas se producían antes casi exclusivamente por el proceso del canal, pero han sido reemplazados, en gran medida, por negros de horno, en particular los tipos que se oxidan químicamente y por el aire. Inclusive las cintas para máquina de escribir y los papeles carbón para copias emplean este pigmento.

PRODUCCIÓN. Los cuatro procesos básicos para fabricar negro de carbón son del tipo de combustión parcial (los procesos del canal, del horno de aceite o el del horno de gas), o bien del tipo de desintegración (el proceso térmico). A principios de la década de 1970, el proceso del horno de aceite se había vuelto predominante; la mayor parte (cerca del 90%) del negro de carbón del mundo se manufactura actualmente mediante el procedimiento que utiliza aceites aromáticos del petróleo y residuos como alimentación (comparar en la Tabla 8.1). El costo, siempre creciente, del gas natural, obligó al cierre de todas las plantas de canal para el negro de carbón, en Estados Unidos, allá por el año 1976.

Por tener interés histórico, se describirá brevemente el *proceso del negro de canal*. Los negros de canal se producen cuando las flamas de gas natural subventiladas impactan sobre "canales de hierro" de 20 a 25 cm, los cuales se alternan lentamente sobre unos raspadores para quitar los depósitos de hollín. El tipo de negro de canal producido se controlaba mediante el diseño de la punta del quemador, la distancia entre el quemador y el canal, y el abastecimiento de aire (el grado de combustión parcial). Los

Tabla 8.1 Comparación de los procesos para el negro de carbón

	Canal	Horno de gas	Horno de petróleo	Térmico
Materia prima	Gas natural	Gas natural	Hidrocarburos aromáticos líquidos	Gas natural
Rendimiento comercial, g/m³	8-32	144-192	300-660	160-240
Rendimiento, % del contenido teórico de C	1.6-6.0	27-38	23-70	40-45
Utilización de energía en la manufactura, J/kg	$1.2\text{-}2.1 \times 10^8$	$2.5\text{-}3.6 \times 10^8$	$9.3\text{-}16 \times 10^7$	$2.0\text{-}2.8 \times 10^8$
No. de productores en Estados Unidos	0	nd*	7	2
Producción 1981, t	0	nd*	1.8×10^6	0.15×10^6

* nd. No disponible, pero es probablemente muy pequeño.

rendimientos eran siempre bajos, variaban desde 5% para algunos grados de hule, hasta sólo 1% para grados de tinta de alto color. Los diámetros de las partículas iban desde 10 hasta 30 nm (comparados con 18 a 75 nm para los negros de horno de aceite), y el contenido de oxígeno era mayor, así como el porcentaje de azufre menor, que los valores correspondientes en los negros de horno.

Además del bajo rendimiento y de los factores del costo del gas natural, la rápida desaparición del proceso del canal fue causada por los altos requerimientos de acero y de inversión de capital, los severos problemas de contaminación y el desempeño, relativamente más pobre, en el hule sintético (comparado con el de los negros de horno).

En el *proceso térmico para el negro* el gas natural se desintegra hasta negro de carbón e hidrógeno a una temperatura entre 1100 y 1650°C en un horno forrado de material refractario, en una operación de dos ciclos (calentamiento y "elaboración" o de descomposición). La reacción es:

$$CH_4 \rightarrow C_{(amorfo)} + 2H_2(g) \qquad \Delta H = +85 \text{ kJ}$$

Los negros térmicos grandes (de 140 a 500 nm) son esencialmente esféricos, contienen poco oxígeno quimisorbido en la superficie, y se utilizan sobre todo, en aplicaciones especiales para el hule. Los rendimientos están entre 30 y 45%, y los negros térmicos constituían un poco menos del 4% de la producción total de negro de carbón en Estados Unidos, en 1980.

En el *proceso del horno de aceite*, la alimentación consiste de un aceite muy aromático (por lo general, un residuo de la desintegración catalítica de la refinación, aunque también se emplea algo de material derivado del alquitrán de hulla) que se convierte al grado deseado de negro de carbón por combustión parcial y pirólisis entre 1400 y 1650°C, en un reactor refractario de acero, recubierto básicamente de alúmina. El negro de carbón tiene dos propiedades de importancia primaria en las aplicaciones del hule, el tamaño de partícula y la "estructura" (el grado de fusión de la partícula o la reticulación en las redes formadas por cadenas tridimensionales), que se controlan muy cuidadosamente por el diseño de la boquilla, por la geometría de la cámara de reacción, la temperatura, el tiempo de residencia y por la intensidad de la turbulencia de los gases.

En la figura 8.2 se muestran unas representaciones esquemáticas del proceso del horno de aceite y de un reactor. Básicamente, el aceite aromático pesado que se utiliza como alimentación, se atomiza y se rocía a través de una boquilla especialmente diseñada, dentro de una corriente gaseosa de combustión muy turbulenta, formada por el gas natural que se prequema o el aceite, con alrededor de 50% de aire en exceso. Queda aire en cantidad insuficiente para la combustión de la alimentación, y el aceite rociado es pirolizado en unos cuantos microsegundos hasta hacer el negro de carbón, con un rendimiento (basado en el carbón), que varía entre 65 a 70% para los tipos grandes de grado carcasa, hasta cerca de 35% para los pequeños tipos de grado estría, que imparten resistencia máxima a la abrasión al HEB, y a otros elastómeros sintéticos.

El "humo" negro de la cámara de reacción entra al túnel en donde, de 1 a 3 m corriente abajo, se enfría con agua hasta cerca de 200°C. Las dimensiones del túnel y

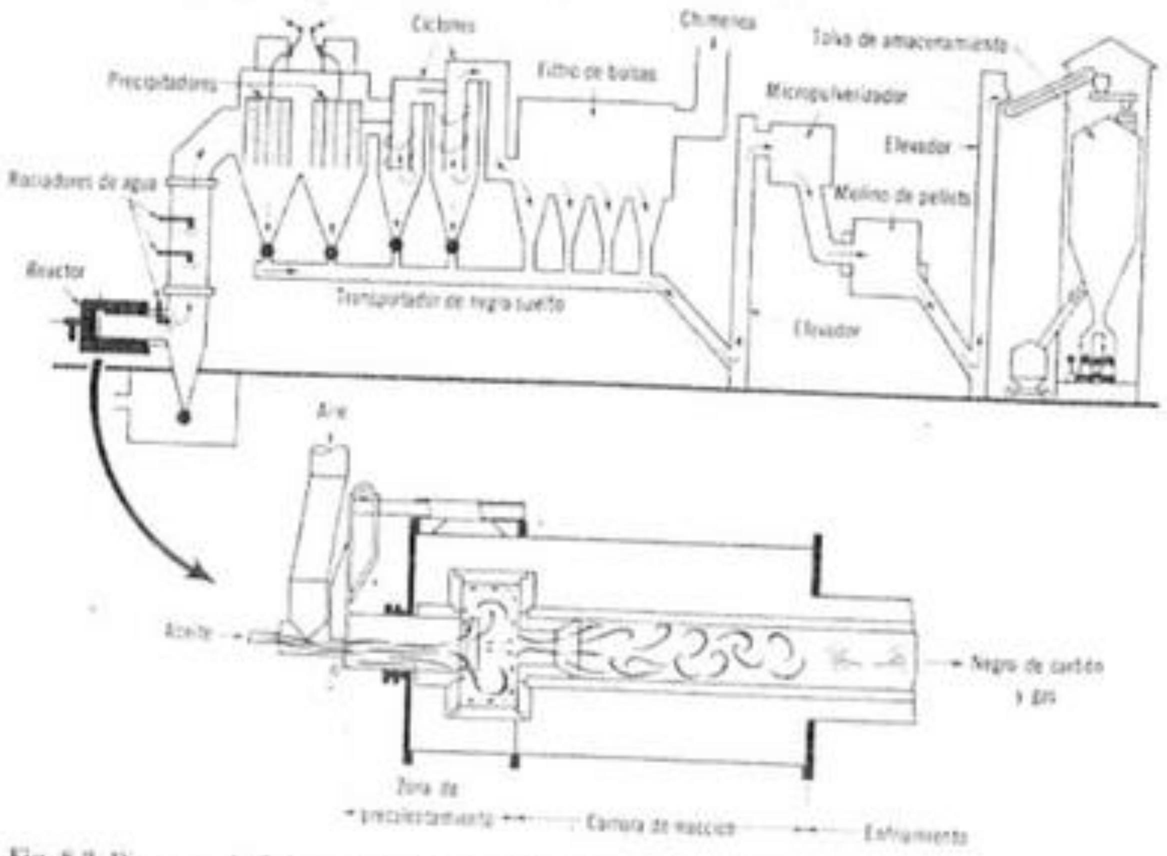


Fig. 8.2. Diagrama de flujo, proceso del horno para el negro de carbón. [*Chem. Week* 88 (24) 79 (1962).]

de la cámara de reacción varían, pero con frecuencia van de 2 a 6 m en longitud y de 0.1 a 1 m en diámetro interno. Todavía más lejos, corriente abajo, se emplean precipitadores, ciclones y, en gran medida, filtros de bolsas (aislados, para mantener la temperatura arriba de 100°C) para separar el producto negro del vapor de agua y de los gases de combustión. Con las nuevas bolsas para filtro de fibra de vidrio, la eficiencia de recuperación del negro de carbón es, esencialmente, de 100%. Después de los pasos de pulverización y de remoción de granos de arena, el negro suelto y esponjoso normalmente se peletiza para manejar convenientemente la masa y para reducir la tendencia de soltar polvo. En el proceso húmedo de peletización comúnmente usado, el negro se agita y mezcla con agua en una pileta que contiene una flecha rotatoria con clavos que se proyectan en forma radial, lo que forma los pelets (gránulos). Los pelets húmedos, usualmente en el intervalo de malla de 25 a 60, se secan en un secador de tambor rotatorio calentado por medio de gas. En el proceso seco de peletización, los pelets son formados mediante agitación suave y enrollado (a 10 rpm) del negro en tambores rotatorios horizontales (de cerca de 3 m de diámetro y entre 6 y 12 m de longitud) por periodos de 12 a 36 h. También se utiliza un proceso de peletización con aceite, aunque en menor medida, para aplicaciones especiales (p.ej. para algunos negros de grado-tinta).

Los negros de horno dividen en dos tipos: grado estría (18 a más o menos 38 nm de diámetro) y grado carcasa (44 a cerca de 75 nm de diámetro). Los grados específicos se designan ahora de acuerdo con un sistema numérico ...

en el que el primer dígito se refiere al intervalo de diámetro de la partícula, medido con un microscopio electrónico. Por ejemplo, el viejo negro del HSA (horno super abrasivo) es ahora el N-110, en el que los primeros dígitos designan un diámetro de partícula entre 11 y 19 nm, mientras que el anterior HRE-BE (horno de rápida extrusión, baja estructura) es ahora el N-539, en donde el 5 se refiere a un diámetro de partícula de 40 a 48 nm. El *proceso del horno de gas*, semejante al proceso del horno de aceite, pero basado en el gas natural como alimentación, ha sido casi completamente reemplazado por este último, que es capaz de reproducir todos los negros de grado-horno.

El negro de acetileno, un tipo especial de negro térmico es utilizado en las baterías de celda seca, así como para impartir conductividad eléctrica y térmica a los plásticos y al hule; se produce mediante la descomposición del acetileno (en ausencia de aire) a más o menos 800°C, en un proceso exotérmico continuo. Este material (de un diámetro de partícula aproximado de 42 nm) es la forma más pura de negro de carbón y tiene baja actividad de superficie, baja adsorción de humedad, alta adsorción de líquido y alta conductividad eléctrica y térmica.

CARBÓN ACTIVADO[9]

El carbón activado cobró importancia por primera vez debido a su aplicación como adsorbente en las máscaras antigás usadas durante la Primera Guerra Mundial. Sin embargo, el conocimiento de que el carbón producido por la descomposición de la madera puede eliminar materia colorante de las soluciones, data del siglo XV. La primera aplicación comercial de esta propiedad, no obstante, se realizó hasta 1794, cuando se emplearon filtros de carbón de leña en una refinería británica de azúcar. Alrededor de 1812, Figuer descubrió el carbón animal. Los carbones activados se pueden dividir en dos clases principales: los que se aprovechan para la adsorción de gases y vapores, para los que generalmente se emplea material granulado, y los que se utilizan para la purificación de líquidos, para lo cual es necesario un material en polvo.

USOS. No existe un carbón activado especial que sea efectivo para todos los propósitos. Como decolorante, el carbón activado con su gran área superficial y su volumen de poros, es cientos de veces más efectivo que el carbón de madera y, cuando menos, 40 veces más que el carbón animal. El área superficial específica va desde 300 hasta 2500 m^2/g. La cantidad de material adsorbido por el carbón activado es sorprendentemente grande, llega con frecuencia a partir de un cuarto hasta un peso igual al de vapores como el de la gasolina, benceno y tetracloruro de carbono. Estas sustancias se pueden recuperar y usarse otra vez. La adsorción[9] es un fenómeno físico que depende mucho del área superficial y del volumen de los poros. La estructura del poro limita el tamaño de las moléculas que pueden ser adsorbidas, y las áreas superficiales de-

[9]ECT, 3d ed., vol. 4, 1978, pp. 561-70.

[9]Para un excelente análisis sobre la adsorción, véase Perry, sec. 16, Adsorción e intercambio de iones.

sarrolladas limitan la cantidad de material que puede ser adsorbido, si se supone c tiene un tamaño molecular adecuado.

El mayor empleo[10] del carbón activado se encuentra en la purificación de so ciones, como las aplicadas en la limpieza de la caña, de la remolacha y del azúcar maíz, así como para la eliminación de los sabores y olores de las aguas para abaste miento, de las grasas vegetales, animales y de los aceites y bebidas alcohólicas, prod tos químicos y farmacéuticos. La recuperación de la estreptomicina representa u aplicación típica del tratamiento continuo de líquidos.

El tipo de carbón activado adsorbente de vapor se usó primeramente en las más ras de gas debido a su habilidad para adsorber ciertos gases venenosos, y ahora emplea mucho en máscaras de gas tanto militares como industriales. El carbón acti do se emplea en los sistemas de acondicionamiento de aire para controlar los olores los grandes restaurantes, de los auditorios y salas de aeropuertos. Un campo import te de aplicación está en la recuperación industrial y el control de vapores (Fig. 8.3).

[10]Browning, New Water-Cleanup Roles for Powdered Activated Carbon, *Chem. Eng* (4) 36 (1972); Erskine and Schuliger, Activated Carbon Process for Liquids, *Chem. Eng. Pr* **67** (11) 41 (1971); Barnebey, Activated Charcoal in the Petrochemical Industry, *Chem. Er Prog.* **67** (11) 45 (1971); Storck, Activated Carbon Growth Tied to Water Rules, *Chem. Er News* **56** (16) 10 (1977); Sansone, Jonas, and O'Brien, Prediction of Removal Efficiency Activated Carbon, *Carbon* **19** (3) 231 (1981).

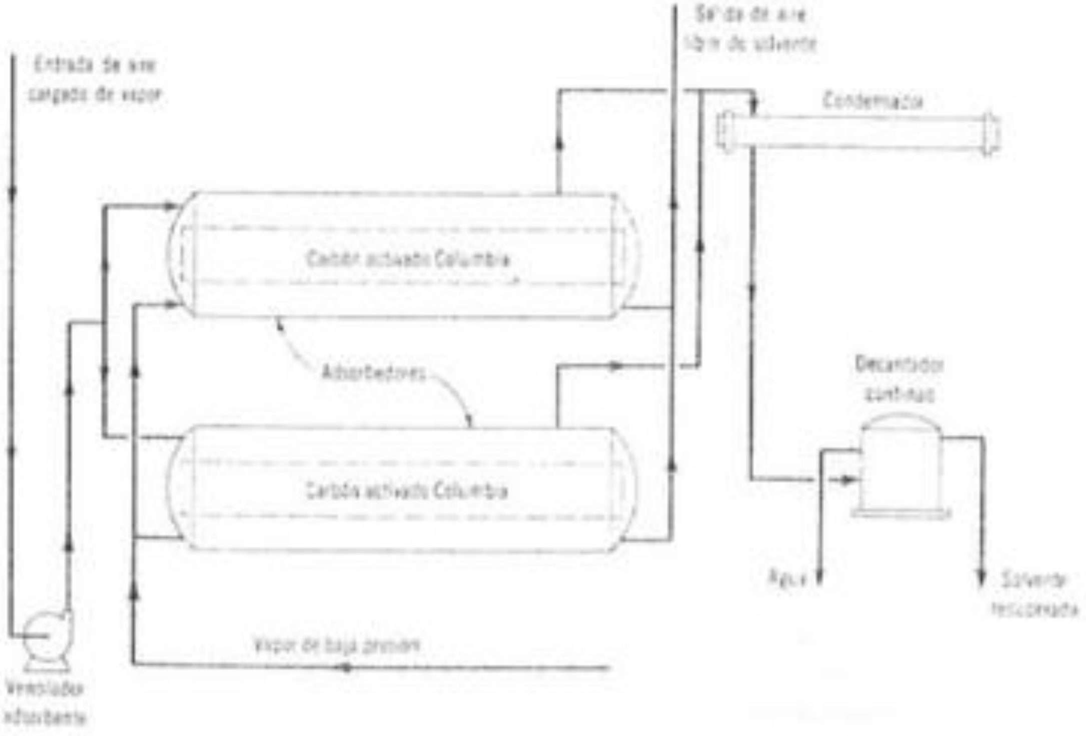


Fig. 8.3. Diagrama de flujo de un tipo de planta de recuperación de solvente en la que se emplea carbón activado Columbia. Una planta típica que recupere un vapor de hidrocarburo a una velocidad de 500 kg/h, de aire cargado de vapor, requiere aproximadamente de los siguientes servicios, en promedio, por kilogramo de solvente recuperado: vapor, 3.5 kg; agua, 55 L; energía eléctrica, [illegible] kJ. (*Union Carbide Corp., Carbon Products Div.*)

recuperación de estos vapores comprenden millones de kilogramos por año, con un valor recuperado de varios cientos de millones de dólares. El carbón activado es capaz de adsorber prácticamente cualquier solvente a más o menos 35°C, y de liberarlos cuando se le calienta a 120°C o más, para la recuperación del solvente. Una de sus mayores aplicaciones está en la caja de control de emisiones de vapor de gasolina de los automóviles. Se usan grados especialmente impregnados en los filtros de los cigarrillos. El carbón activado ya puede fabricarse por extrusión, forma que en la adsorción de vapores presenta sólo cerca de la mitad de resistencia al aire de la que presentaban los polvos granulados heterogéneos más antiguos. La caída de presión a través del carbón, ya sea peletizado o bien granular, depende, sobre todo, del tamaño promedio de la partícula. El material peletizado asegura un empaque homogéneo y por lo tanto, una distribución más uniforme del flujo de aire.

PRODUCCIÓN. Muchos materiales carbonáceos, como el coque de petróleo, el aserrín, el lignito, la turba, la madera, el carbón de madera, las cáscaras de nuez y los huesos de la fruta; pueden utilizarse en la manufactura del carbón activado, pero las propiedades del producto terminado están gobernadas no sólo por la materia prima sino por el método de activación que se aplica. Los carbones activados para decoloración, por lo general se emplean en forma de polvos. Así, las materias primas para este tipo, o bien no tienen estructura o la tienen débil. El aserrín y el lignito producen carbones de este tipo. Los carbones para adsorber vapores se utilizan en forma de gránulos duros y, por lo general se producen a partir de cáscaras de coco, huesos de frutas, o carbón y carbón de madera en aglomerados. La propiedad física más importante es el área superficial.

La activación consiste en un cambio físico por el cual la superficie del carbón es tremendamente aumentada por la eliminación de hidrocarburos. Existen varios métodos idóneos para esta activación. El más comúnmente empleado consiste en el tratamiento del material carbonáceo con gases oxidantes, como es el aire, el vapor o el dióxido de carbono, y la carbonización de la materia prima en presencia de agentes químicos como es el cloruro de zinc o el ácido fosfórico. Esencialmente, todos los carbones activados que se producen en Estados Unidos están hechos por el método de activación con vapor. El método de activación química todavía se practica mucho en los países europeos y en otros. Amoco ha desarrollado un carbón activado y pulverizado (carbón superactivo) que tiene áreas superficiales entre 200 y 400 veces más grandes que las de los grados comunes.[11]

La activación por oxidación gaseosa emplea un material que ha sido carbonizado a una temperatura lo suficientemente alta para eliminar la mayor parte de los constituyentes volátiles, pero no tan alta como para descomponer los gases desprendidos. El material carbonizado se sujeta a la acción del gas oxidante, que a menudo es vapor o dióxido de carbono, en un horno o en una retorta a 800 o 900°C. Las condiciones son controladas para permitir la eliminación de prácticamente todos los hidrocarburos adsorbidos y algo de carbón, con el objeto de aumentar el área superficial. El empleo de agentes impregnantes químicos determina que la carbonización proceda bajo condi-

[11] *Chem. Week* **120** (7) 40 (1977)

ciones que impiden el depósito de hidrocarburos sobre la superficie del carbón. La materia prima que se utiliza es, por lo general, aserrín o turba, la cual se mezcla con el agente químico, se seca, y carboniza a temperaturas del orden de 850°C. Cuando se ha completado la carbonización, se elimina el residuo del agente impregnante por lixiviación con agua.

Regeneración. Después de que el carbón activado ha quedado saturado con un vapor o con un color adsorbido, el vapor puede condensarse y recuperarse, como se muestra en la figura 8.3, o la coloración se puede destruir y el carbón queda listo para ser utilizado otra vez. En el ejemplo más antiguo de este proceso se emplea el carbón decolorante conocido desde hace mucho tiempo como carbón animal o negro de hueso. Este proceso consiste en aproximadamente 10% de carbón depositado en un esqueleto de fosfato tricálcico y se elabora mediante la carbonización de huesos sin grasa, en retortas cerradas entre 750 y 950°C. En un nuevo proceso para regenerar el carbón activado, la suspensión atomizada implica el hacer una lechada del carbón gastado, pulverizado, con agua, la cual se atomiza en una cámara libre de oxígeno, calentada por arriba de 650°C para pirolizar los contaminantes adsorbidos.[12]

GRAFITO NATURAL[13]

El grafito, tal como existe en la naturaleza, ha sido conocido por el hombre desde hace muchos siglos. Es probable que su primer [illegible] ico haya tenido propósitos decorativos en los tiempos prehistóricos. En la Edad Me[illegible]a se empleaba para escribir y para dibujar. El mineralogista Werner dio el nombre de grafito a esta sustancia en 1879. El grafito natural existe en todo el mundo en depósitos cuya pureza, tamaño de cristal y perfección son sumamente variables. Con fines de importación, los grafitos naturales se clasifican en *cristalinos* y *amorfos*. Estos últimos no son verdaderamente amorfos pero tienen una estructura microcristalina laminar imperfecta.

Los polvos de revestir para fundición constituyen el mayor uso del grafito natural; esta aplicación, la fabricación de acero, los refractarios y los crisoles, corresponden a aproximadamente el 70% del consumo en Estados Unidos. Los lubricantes, lápices, recubrimientos de frenos y las baterías, corresponden más o menos al 20%. La producción de grafito natural en Estados Unidos ha sido pequeña en los años recientes, por lo que una cantidad considerable se importa.

GRAFITO MANUFACTURADO Y CARBÓN

El grafito natural era la única clase disponible, excepto en cantidades de laboratorio, hasta 1896, cuando Edward G. Acheson inventó el primer proceso exitoso para la producción comercial de grafito artificial; como una consecuencia de su trabajo sobre

[12] Spent Carbon Gets New Lease on Life, *Chem. Week* **18** (2) 44 (1976).
[13] ECT, 3d ed., vol. 4, 1978, pp. 556–708.

el carburo de silicio. Descubrió que cuando la mayor parte de las formas de carbono amorfo se colocan en un horno eléctrico con ciertos catalizadores, como la sílice o la alúmina y se sujetan a una temperatura de aproximadamente 3000°C, se convierten en el alotropo de grafito. Ahora se sabe que el proceso industrial convierte el carbono amorfo en grafito, directamente, en un horno eléctrico. En la industria del carbón, el término "carbón" se usa normalmente para los materiales carbonáceos que han sido calentados a 1000 o 1300°C; el término "grafito" se aplica a los materiales calentados a más de 2500°C. Sólo el coque del petróleo o la brea pueden utilizarse para fabricar grafito; el negro de humo no se grafita.

USOS Y ECONOMÍA.[16] Debido a que combinan la resistencia química con una gran variedad de propiedades físicas deseables en los materiales estructurales de las plantas químicas, el carbón y el grafito se hallan entre los elementos no metálicos ampliamente usados en este medio. Los dos son muy resistentes al choque térmico, y el grafito tiene una conductividad térmica inusitadamente elevada (Fig. 8.4). Esto, combinado con su excelente operatividad de fresado, hacen del grafito y del grafito impermeable la selección preferida para muchos artículos de equipo químicos. El grafito impermeable (o carbón impermeable) se elabora al impregnar el grafito base, que es algo poroso (o el carbón, si va a producirse carbón impermeable) con una resina sintética. En el proceso de impregnación se emplea un ciclo vacío presión para que la penetración de la resina sea completa. La resina que se usa, por lo general, es de tipo fenólico, que se polimeriza al curarla a temperaturas elevadas en autoclaves calentadas con vapor.

La resistencia química del grafito impermeable y de los materiales de carbón impermeable producidos de esta manera es prácticamente idéntica a la de los materiales

[16]Sehley, Impervious Graphite for Process Equipment, *Chem. Eng.* 81 (4) 144, 81 (6) 102 (1974).

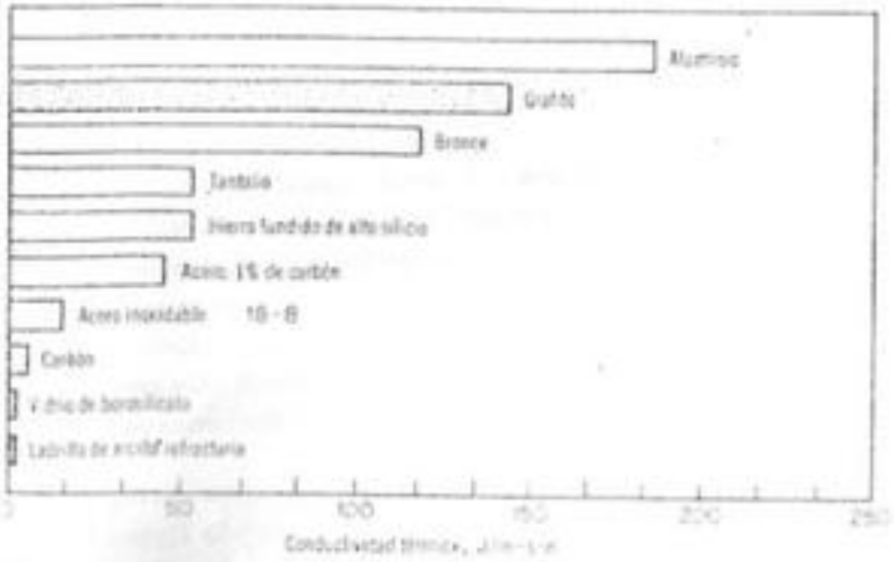


Fig. 8.4. Conductividad térmica de materiales comunes de construcción.

originales. Los materiales grafíticos se recomiendan para usarse a temperaturas del cuerpo material hasta de 170°C. El grafito se recomienda para utilizarse con prácticamente todos los ácidos minerales, soluciones salinas, álcalis y compuestos orgánicos, a temperaturas hasta la de ebullición. Las únicas excepciones se presentan cuando existen condiciones fuertemente oxidantes, como con el ácido sulfúrico a concentraciones superiores a 96%, el ácido nítrico, el ácido crómico fuerte, el bromo, el flúor y el yodo. En los cementos para pegar grafito se utilizan resinas semejantes a las que producen el material impermeable. Se forman uniones permanentes, tipo soldadura, con resistencia a la corrosión y fuerza equivalente o aún mayor a la del material básico.

La forma más común para el manejo carbón y el grafito es en forma de ladrillos o grandes bloques, o placas, para aplicaciones en los procesos químicos. La forma específica de las piezas se elaboran, rutinariamente, de diámetro hasta de 170 cm y de longitudes hasta de 200 cm. En la figura 8.5 se exhibe una construcción típica de grandes bloques de carbón y grafito. El tipo de estructura de cobertizo Quonset consiste en una cámara de grafito para la combustión del fósforo con oxígeno, para formar P_2O_5, que después es hidratado en la estructura adjunta, que es de carbón y parece silo, para formar ácido fosfórico. Se emplean construcciones similares para los recubrimientos de los concentradores de ácido sulfúrico y para los precipitadores electrostáticos, donde la estabilidad dimensional es importante. Se encuentran recubrimientos de ladrillos de carbón para tanques en los baños químicos, en la limpieza y en el trabajo de acabado de los metales, en particular, cuando hay exposición al ácido fluorhídrico y en la digestión de la roca fosfórica con ácido sulfúrico en la manufactura de los fertilizantes de fosfato.

El grafito grado-molde es el más importante de los materiales estructurales de carbono y de grafito para la industria química. Las cualidades de facilidad de fresado del grafito, junto con la disponibilidad en mucho tamaños y formas, permiten la construcción de una variedad muy amplia de equipos de proceso, que incluye cambiadores de calor, bombas, válvulas, tubos y accesorios, torres y absorbedores. La elevada conductividad térmica del grafito (Fig. 8.4), es de particular importancia en las aplicaciones de intercambio de calor. Entre las construcciones estándar, y las más comunes son los cambiadores de calor convencionales de casco, expuestos en la figura 8.6, que en tamaño llegan a unidades hasta de 1400 m² de superficie de transferencia. Las presiones de operación alcanzan hasta 700 kPag, con presiones de vapor de 350 kPag. Entre otros usos del grafito impermeable están los cambiadores de calor de tipo de placa y bloque, los enfriadores de cascada y las bombas centrífugas.

El grafito se utiliza para las toberas de los cohetes y los bordes de entrada de las alas, así como para los conos de la nariz de las naves de reentrada, debido a su peso ligero y a su buena resistencia mecánica a temperaturas extremadamente elevadas.

Recientemente se han desarrollado nuevos tipos de grafito, flexibles y compresibles, que no contienen aglomerantes, u otros adhesivos y que mantienen la inercia química y la lubricidad típicas del grafito puro. Estos materiales se pueden elaborar en hojas y en cintas, así como en laminados y espumas. Entre sus aplicaciones en el equipo para procesos químicos están los rellenos y empaques resistentes a las temperaturas elevadas y a la corrosión, así como los aislantes térmicos de alta temperatura, donde sus propiedades anisotrópicas y únicas pueden emplearse ventajosamente.

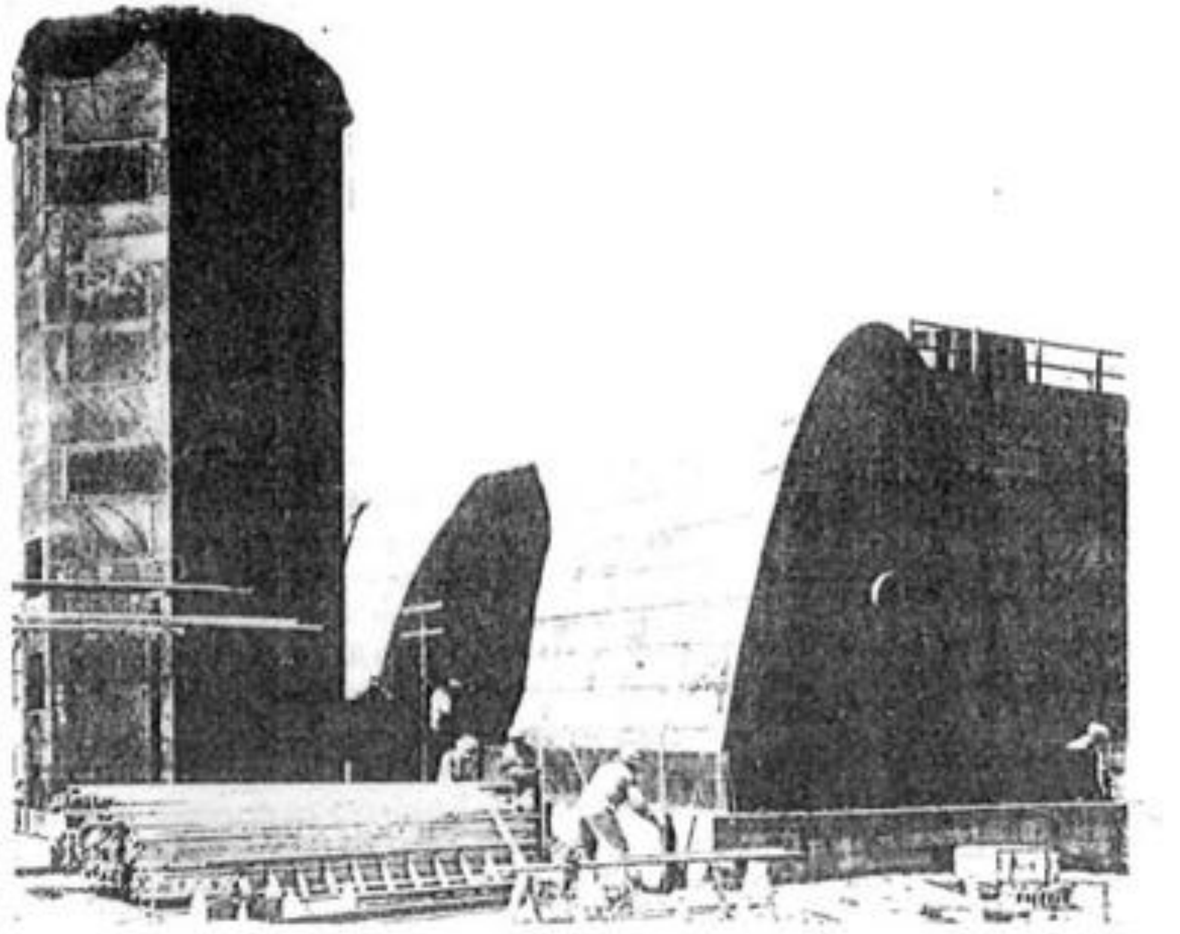


Fig. 8.5. Unidad para producir ácido fosfórico. La estructura del lado derecho está completamente construida con grafito de horno eléctrico, mientras que la torre de la izquierda está formada de bloques de carbón amorfo. (*Union Carbide Corp., Carbon Products Div.*)

Las aplicaciones *electrotérmicas*, como en la producción de acero en el horno eléctrico de arco abierto, así como en la producción de aleaciones ferrosas y fósforo en hornos de arco sumergido, responden por el consumo más grande de electrodos de carbón preformado y de grafito. Los electrodos de grafito para hornos de arco abierto pueden ser hasta de 60 cm de ancho y 245 cm de largo, mientras que los electrodos

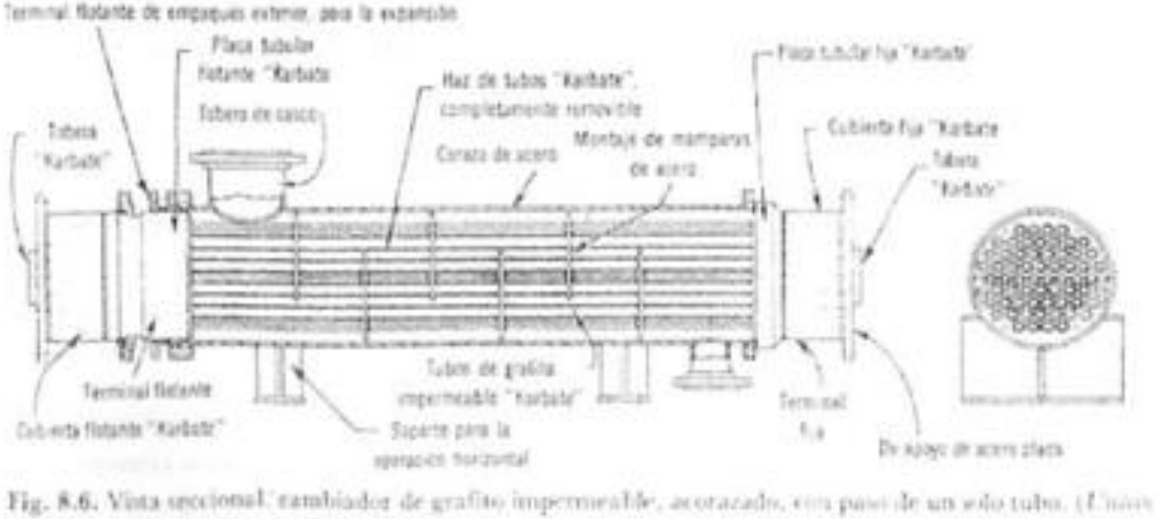


Fig. 8.6. Vista seccional: cambiador de grafito impermeable, acorazado, con paso de un solo tubo. (*Union Carbide Corp., Carbon Products Div.*)

típicos de carbón y de semigrafito (carbón más relleno de grafito) para los hornos de arco sumergido son de 140 cm de ancho y 265 cm de largo. Entre las aplicaciones *electrolíticas* se incluyen los ánodos para la electrólisis de sales fundidas para producir aluminio, magnesio y sodio metálicos, así como la electrólisis de salmueras acuosas para producir cloro, sosa cáustica y cloratos. Los diagramas de flujo para estas aplicaciones se muestran en otros capítulos. La resistencia del carbón y del grafito, que se incrementa a temperaturas elevadas, su inmunidad al choque térmico, su resistencia a los efectos corrosivos de las escorias fundidas, así como el fracaso de la mayoría de los metales fundidos para mojarlos, justifican sus empleos metalúrgicos en las zonas de etalaje de los altos hornos, en los recubrimientos de los cubilotes, en las piletas de derivación, en los moldes, troqueles y crisoles. Los usos *eléctricos* y *mecánicos* están en las escobillas, los resistores, contactos, partes de tubos electrónicos, anillos de estancamiento y en los carbones para soldadura y proyectores.

El *grafito pirolítico* se forma por desintegración térmica de un hidrocarburo gaseoso, como el metano, y sedimentación en un sustrato. El depósito es muy anisotrópico; esto es, la conductividad térmica no es la misma en todas las direcciones. Iguala al cobre en el plano xy y al óxido de aluminio en la dirección z. Puede depositarse casi a la densidad teórica y en una forma extremadamente pura. Entre sus aplicaciones están los crisoles, algunos dispositivos para el procesamiento de metales y aleaciones como el germanio y el arseniuro de galio, las toberas de cohetes, y los revestimientos para las partículas combustible nuclear.

Las *fibras de carbón* tienen relaciones rigidez-a-peso y resistencia-a-peso que exceden a los de los materiales estructurales comunes. Los precios de las fibras han disminuido de 1200 dólares por kilogramo en 1965, a menos de 50 dólares por kilogramo en 1981. Los compuestos con resinas sintéticas se utilizan en estructuras aeroespaciales y espaciales, en donde los ahorros de peso son importantes, y también en dispositivos deportivos de alto rendimiento. Todos los compuestos con carbón fabricados mediante la pirolización de la matriz de resina, tienen aplicaciones aeroespaciales y se investigan como materiales de fricción en los frenos.

En muchos reactores nucleares se utiliza el *grafito de extremada alta pureza* como moderador y reflector. El moderador mantiene el combustible nuclear en posición y "modera" o retarda los neutrones de movimiento rápido hasta velocidades a las que pueden ser capturados, y permite así que continúe la reacción en cadena. El reflector rodea al moderador y dispersa los neutrones que escapen para regresarlos al núcleo. En algunos reactores, el grafito se utiliza también como una matriz en la que se dispersa y contiene el combustible nuclear. El grafito de alta pureza también se emplea mucho en la industria de los semiconductores para el crecimiento de cristales unitarios y para calentadores de cámaras, así como en reactores epitaxiales como susceptores.

PRODUCCIÓN.[11] El grafito se manufactura eléctricamente al procesar el coque de retorta o de petróleo, en línea con el diagrama de flujo mostrado en la figura 8.7. La reacción para este cambio alotrópico es esencialmente:

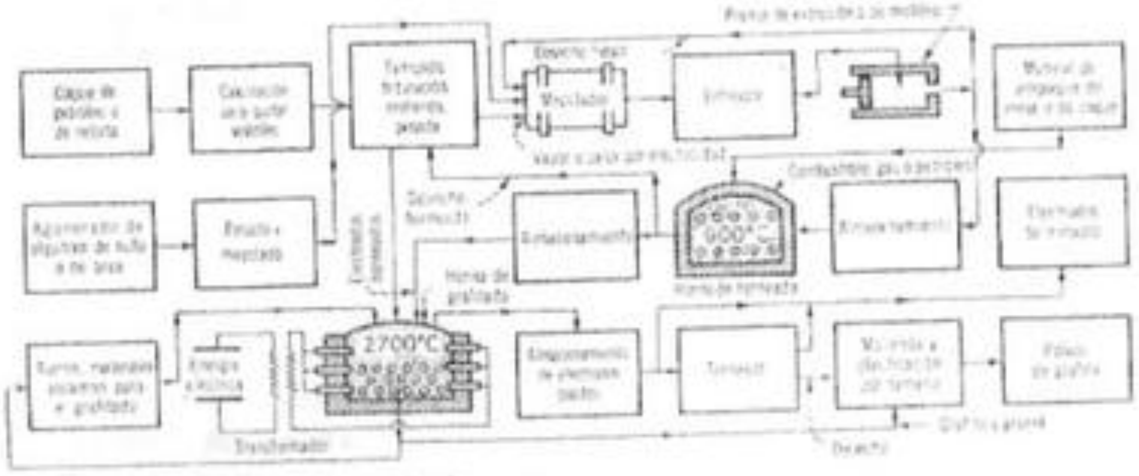
$$C\ (amorfo) \rightarrow C\ (grafito) \qquad \Delta H = -10.5\ kJ$$

[11]ECT, 3d ed., vol. 4, 1978, p. 570; *Industrial Graphite Engineering Handbook*, Union Carbide Corp., Carbon Products Division, New York, 1970.

El procedimiento implicado en la comercialización de estas reacciones, como se indica en la figura 8.7, puede resumirse para electrodos y otros artículos de grafito.

El coque (de petróleo o de carbón) se selecciona y envía a la planta de grafito.
El material carbonáceo se calcina (a 1250°C) para volatilizar las impurezas.
Los materiales calcinados se analizan cuidadosamente.
Los materiales calcinados se muelen, tamizan y pesan; se mezclan con el aglomerante, se forman por moldeo o por extrusión para dar electrodos frescos y son acomodados en el horno.
Los electrodos frescos se hornean a 900°C para carbonizar el aglomerante y producir electrodos amorfos.
Los electrodos amorfos se grafitan en el horno eléctrico a la temperatura elevada de 2700°C.
El grafito se embarca hacia las demandas industriales y los restos se pulverizan.

Para producir grafito el horno debe consistir esencialmente de un núcleo del coque que se grafita y se le rodea de una capa pesada de arena, coque y aserrín como aislante. El piso y los extremos del horno se deben construir, sobre todo, de concreto, con serpentines de enfriamiento en los extremos a fin de reducir la temperatura de los electrodos que están en contacto con el aire; con el propósito de evitar que se quemen. Las paredes laterales, construidas de bloques y planchas sueltas, son destruidas después de cada corrida. La carga promedio comprenden 23 000 a 90 000 kg de material. La resistencia de la carga hace posible que haya una temperatura hasta de 3000°C. A medida que el coque se grafita, el voltaje, debido a la disminución de la resistencia, desciende de 200 a 40 V. La elevada temperatura empleada volatiliza la mayor parte de las impurezas metálicas. Un ciclo completo del horno consiste de la carga,



Para producir 1 t de grafito terminado, se requieren los siguientes materiales y servicios

Aglomerante (brea)	252 kg
Coque	1.5 t
Electricidad	24,000–40,000 MJ

Fig. 8.7. Diagrama de flujo para la manufactura de electrodos y polvos de grafito artificial.

1 día; arranque, de 4 a 5 días; enfriamiento, alrededor de 14 días y descarga, 2 días. Por tanto, se requieren alrededor de 22 días de una a otra carga. Después del enfriamiento, el horno se derriba y el carbón grafitado se seca. El aislante de arena, el coque y cualquier contaminación de carburo de silicio, se utilizan nuevamente. Recientemente se ha empleado también corriente directa,[16] y por lo menos una compañía realiza el grafitado en un horno grafitador de doble fila, a contracorriente. La fila opuesta, después de grafitarse, imparte su calor al carbón que entra para ser grafitado. Para operar un horno semejante todos los bloques por grafitar deben ser aproximadamente del mismo tamaño.

En la manufactura de electrodos de carbón amorfo,[17] el coque de petróleo o carbón de antracita utilizado se tritura y se mezcla en caliente con un aglomerante de brea (Fig. 8.8). La masa suave resultante también es extruida o moldeada, hasta adquirir la forma del electrodo terminado. Entonces, estos electrodos frescos se hornean a más o menos 950°C, igualmente en un horno calentado con gas o en uno eléctrico.

[16]Olson and Price, A D-C Graphitizing Furnace, *Elec. Eng. (N.Y.)* **82** 260–263 (1963); Do Changes to DC for Graphitizing, *Chem. Eng. News* **40** (2) 46 (1963).

[17]Diagramas de flujo para electrodos de carbono y grafito se pueden consultar en Mantel *Electrochemical Engineering*, McGraw-Hill, New York, 1960, pp. 580 and 625.

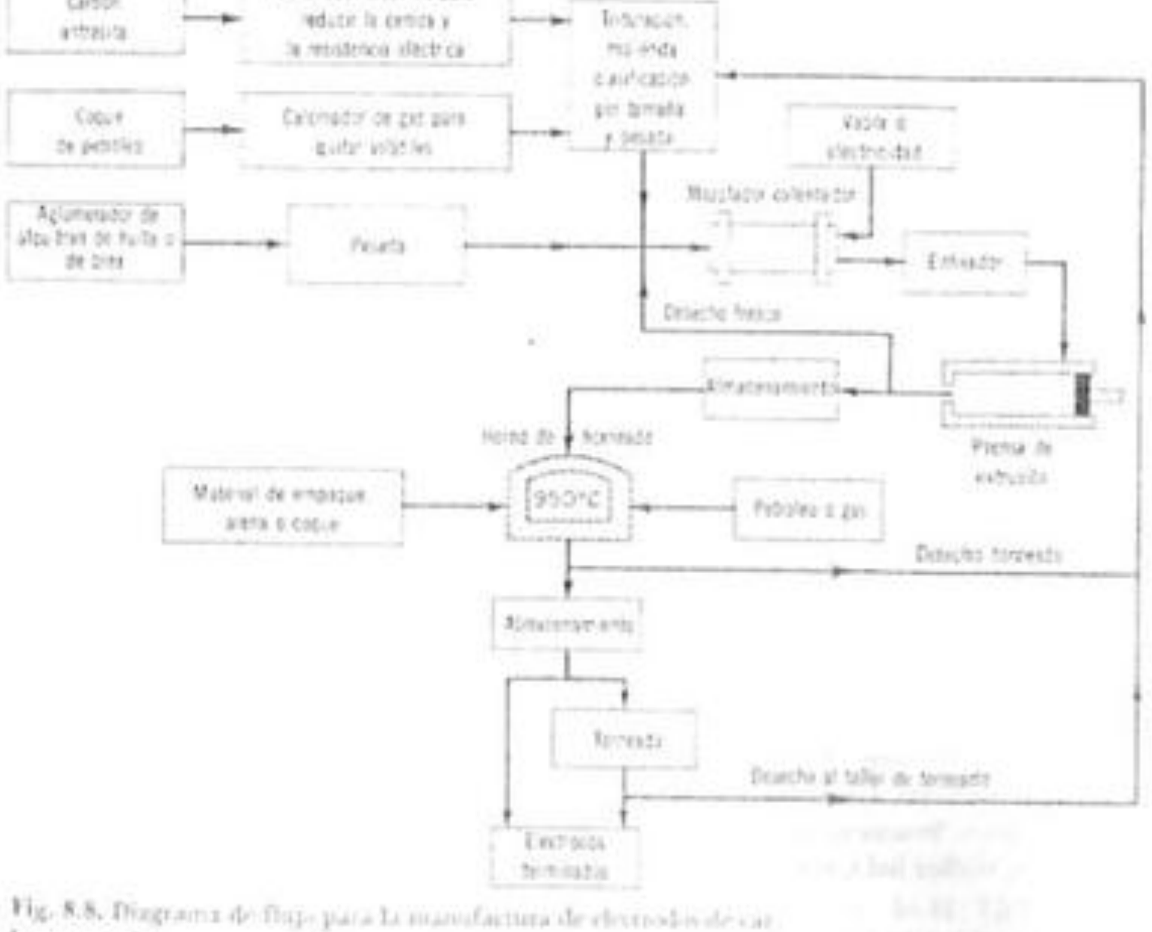


Fig. 8.8. Diagrama de flujo para la manufactura de electrodos de carbono amorfo.

Después del enfriamiento y extracción fuera del horno, se voltean hacia abajo y se enroscan en un torno, de la misma manera empleada para los electrodos de grafito. Un proceso similar se utiliza para fabricar las escobillas de motores; el carbón se forma en placas pequeñas, que luego se cortan hasta tener la forma necesaria para elaborar las escobillas. Los electrodos de grafito tienen menor resistencia eléctrica y, en consecuencia, pueden conducir más corriente por sección transversal, pero cuestan más que los electrodos comunes de carbón amorfo.

El *grafito pirolítico*[18] se produce por medio de la desintegración térmica de hidrocarburos como el metano, propano y acetileno, a presiones reducidas o diluidas por un gas conductor inerte. Se pueden hacer formas estructurales o placas planas hasta de 2 cm de espesor, y pasar el gas sobre un mandril calentado, de la forma deseada. Las partículas pequeñas, p.ej., partículas de combustible nuclear, son recubiertas en un lecho calentado, fluidizado, en el que la mezcla de hidrocarburo-gas conductor se usa para fluidizar el lecho. La estructura del grafito y por lo tanto, sus propiedades, pueden ser ampliamente variadas, al cambiar las condiciones de operación.

Las *fibras de carbón*[19] se hacen mediante pirólisis de fibras orgánicas precursoras, por lo general, rayón, poliacrilonitrilo (PAN) o brea. Las fibras carbonizadas entre 1300 a 1600°C tiene un módulo típico de 230 GPa (33 millones de psi) y una resistencia a la tensión de 2.1 a 2.8 GPa (300 000 a 400 000 psi). La grafitación a 2800°C aumenta el módulo por un factor de 2 o 3; la resistencia puede aumentar o disminuir, según el tipo de fibra.

DIAMANTES INDUSTRIALES

Debido a que el diamante es la más dura de todas las sustancias conocidas, tiene una gran importancia industrial para el corte, formado y pulido de las sustancias duras. El diamante se utiliza extensamente para afilar las herramientas de carburo de tungsteno, de vidrio y de metales no ferrosos, así como para aserrar y taladrar concreto y piedra. El alambre de filamento de tungsteno para luces eléctricas y millones de miles de otras clases de alambre son estirados a través de troqueles de diamante. Estados Unidos es el mayor consumidor de diamantes industriales del mundo. La producción mundial de diamantes industriales es del orden del 90% de la producción total de diamantes, en peso.

Según las estadísticas del gobierno de Estados Unidos, en 1979 se importaron alrededor de 11.4×10^6 quilates (un quilate son 200 mg) de diamantes industriales valuados en cerca de 79 millones de dólares. La producción de diamantes industriales

[18]Smith and Leeds, "Pyrolytic Graphite" in *Modern Materials: Advances in Development and Applications*, Gonser (ed.), vol. 7, Academic, New York, 1970, pp. 159-221; Bokros, "Deposition, Structure, and Properties of Pyrolytic Carbon" in *Chemistry and Physics of Carbon*, Walker (ed.), vol. 5, Marcel Dekker, New York, 1969, pp. 1-118.

[19]ECT, 3d ed., vol. 4, 1978, p. 622; a el flujograma para el PAN se encuentra en Lammartino, Graphite Fibers Forge Ahead, *Chem. Eng.* 79 (3) 50 (1972); Carbon fibers Take Off, *Chem. Business* p. 41, July 27, 1981.

sintéticos en Estados Unidos, fue de 50×10^6 quilates en 1980. El empleo de diamantes naturales se ha mantenido bastante estático, mientras que el de los sintéticos ha mantenido un crecimiento continuo y uniforme debido a que pueden ser adaptados precisamente para llenar necesidades específicas.

Se emplean tres tipos naturales: 1) diamante *cristalino* y hendible, más o menos sin grado y descolorido; 2) *borde* o diamante negro, de translúcido a opaco, gris o café oscuro, con una estructura radial o cristalina, confusa y 3) *carbonado*, frecuente conocido también como *diamante negro o carbón*, que se presenta en un agregado cristalino opaco, duro, sin clivaje. El llamado borde es el más ampliamente usado de las piedras para diamantes industriales, y la mayor parte de esta piedra viene de África. El diamante sintético se ha convertido en la norma de desempeño para ruedas de afilar, sierras y taladros, y es un factor de gran importancia en la economía de la industria. Los diamantes industriales se utilizan mucho en el afilado del carburo contorneado o de las puntas de cerámica para herramientas de tornear y de perforar. Las ruedas de diamante enlazado para afilar materiales duros y abrasivos, como las herramientas de carburo cementado, cerámica y vidrio, se hacen de cristales de diamante sintetizado o de borde triturado, sostenidos por una matriz de resina, material vítreo, o metal sintetizado. Las herramientas aplicadas con diamantes industriales son una necesidad práctica en la alineación y rectificación de ruedas abrasivas gastadas en todas las industrias en donde se lleva a cabo el afilado de precisión. Las herramientas de diamante para tornear, debido a la dureza y alta conductividad térmica del diamante, permiten aumentar mucho las velocidades de maquinado al tornear las p.. es metálicas no ferrosas con poca tolerancia y acabados finos. Debido a que el continuo estirado de alambre a través de los troqueles de reducción causa mucho desgaste, los troqueles para estirado exacto de alambre están hechos de diamantes. En general, estos troqueles se hacen a partir de piedras de un solo cristal, de buena calidad, con un agujero apropiado perforado a través de ellos. Recientemente, se han fabricado con éxito troqueles para estirar alambre, a partir de compactos de diamante, que consiste en cristales de diamante fino completamente unidos. Los agujeros se comienzan mediante la utilización de agudas puntas de diamante, o con un fino rayo láser, y se terminan mediante un pulido con polvo fino de diamante. Cuando se gastan, los troqueles deben afilarse nuevamente hasta el siguiente tamaño mayor de alambre. En el pasado, los troqueles de diamante utilizados para estirar alambre ferroso tenían diámetros inferiores a 2.5 mm, pero ahora los reemplazan los troqueles de carburo de tungsteno para estirar alambre, de tamaño hasta de 4.6 m de diámetro.[20] Se han hecho troqueles de diámetro interior hasta de 7.6 mm, para estirar alambre no ferroso. Muchas compañías productoras de alambre de cobre han reemplazado el carburo de tungsteno por los troqueles compactos de diamante. Los pedacitos de diamante para taladrar las formaciones de roca dura cuando se busca petróleo, gas o agua y que sirven además para barrenar y colocar explosivos en las minas y canteras, así como para taladrar y extraer núcleos de estructuras de concreto, se colocan con pequeños diamantes enteros en un aparejo de metal sinterizado. En este caso, los diamantes hacen el trabajo real, y

[20]Rose, How Far Can Synthetic Diamond Wiredrawing Dies Go? *Wire J.* 14 54-59 (1981); Sarver, Drawing Large Diameter Wire with Diamond Dies, *Wire Tech.* 5 (4) 25 (1977).

las cabezas de acero sirven sólo para sostenerlos en la posición de corte. Las coronas ta-
ladradoras de diamante extraen de las profundidades verdaderos núcleos de roca, con
el fin de examinarlos y obtener información acerca de los minerales o depósitos que
se hallan en las profundidades. La creciente tendencia hacia la automatización causa
que el incremento en el consumo nacional de diamantes industriales sea mayor que el
de otros abrasivos.

En 1957, la Compañía General Electric introdujo en el mercado los granos de are-
na de diamante sintético unidos con resina para las ruedas de afilar; esta producción
se basa en un proceso descubierto en 1954, por científicos en laboratorios de investiga-
ción.[21] El mismo proceso básico se aplica comúnmente en las fábricas localizadas en
Sudáfrica, Irlanda, Suecia, Japón y Rusia.

El proceso requiere presiones y temperaturas en la región de la estabilidad termo-
dinámica del diamante (vs el grafito, véase Fig. 8.9) y un metal fundido como cataliza-
dor y solvente, consistente en un metal o una aleación del grupo VIII. Se emplea un
aparato especial de presión ultraalta, cuyos miembros móviles se juntan a presión por
medio de grandes prensas hidráulicas. Una de las prensas hidráulicas de 900 t usada
en el General Electric Research and Development Center, se muestra en la figura 8.10.
Se trata de un proceso intermitente que requiere algunos minutos. Diferentes tipos y
tamaños de partículas de diamante o cristales, requieren diferentes condiciones de
presión, temperatura, catalizador-solvente y tiempo de reacción. Los diamantes cru-
dos se limpian y clasifican según su tamaño y su forma. Actualmente hay mucho tipos
disponibles, de tamaño y forma común, desde los polvos pulidores más finos, hasta los
cristales gruesos de 20 mallas, que dan excelente servicio en sierras y taladros para cor-
tar cerámica, piedra y concreto.

Se pueden elaborar polvos pulidores muy finos de diamante a partir de ciertos
grafitos, por medio de procesos de choque-compresión.[22] Una onda de choque del or-
den de 300 a 1200 MPa de intensidad y con una duración de 10 s, se pasa a través del
grafito. En el proceso de Du Pont, las partículas de grafito se dispersan en una matriz
metálica, que ayuda a transmitir la onda de presión y a templar térmicamente los
componentes de carbón del sistema, extremadamente calientes, inmediatamente des-
pués de la compresión. El templado térmico ayuda a evitar la grafitación del
diamante formado durante la compresión. El metal y el grafito accidental se elimi-
nan por medio de ácidos mediante procesos de oxidación selectiva. Este proceso no es
un factor significativo en la industria del diamante sintético. No se lleva a cabo en for-
ma continua, y es probable que no funcione con mucha frecuencia.

Se han mejorado las técnicas para unir los cristales de diamante en compactos
fuertes, relativamente duros. Estos compactos se utilizan como pedacitos para taladrar
o como cementados a un sustrato de carburo de tungsteno para formar blancos de
herramientas. Los compactos tienen orillas grandes, de corte afilado, que se man-
tienen afiladas para siempre porque durante el uso se exponen continuamente nuevos

[21] Bundy, Hall, Strong, and Wentorf, Jr., *Nature* **176** 51 (1955).
[22] DeCarli and Jamieson, *Science* **133**, 182 (1961). Mears and Bowman, paper presented at
Industrial Diamond Association of America, Technical Session, Mar. 7, 1966, Boca Raton,
Fla.; E. I. DuPont de Nemours & Co. U.S. Patent 3,401,019 (1966). Gladysz, Squeezing the
Transition State, *CHEMTECH* **9** (6) 372 (1979).

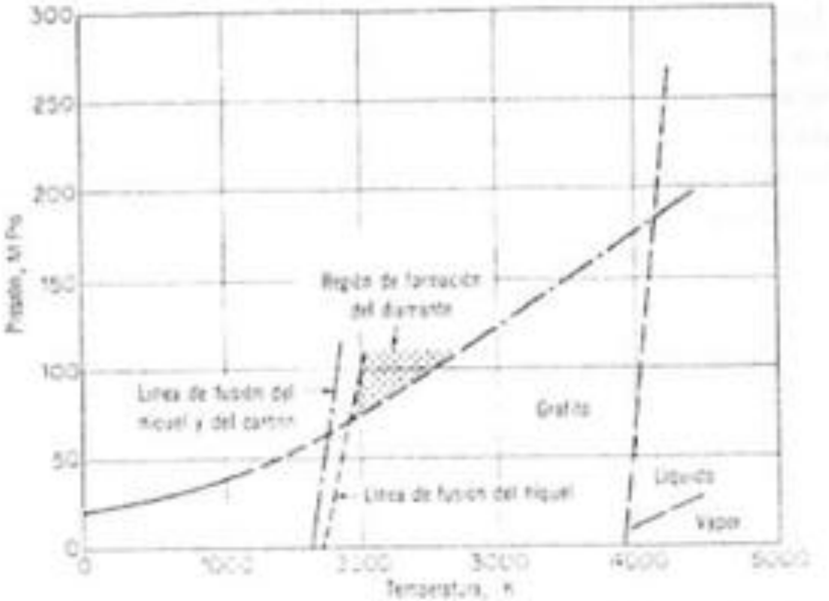


Fig. 8.9. Región de formación del diamante para el sistema níquel-carbón. (*ECT, 3d ed., vol. 4, p. 675, 1978.*)

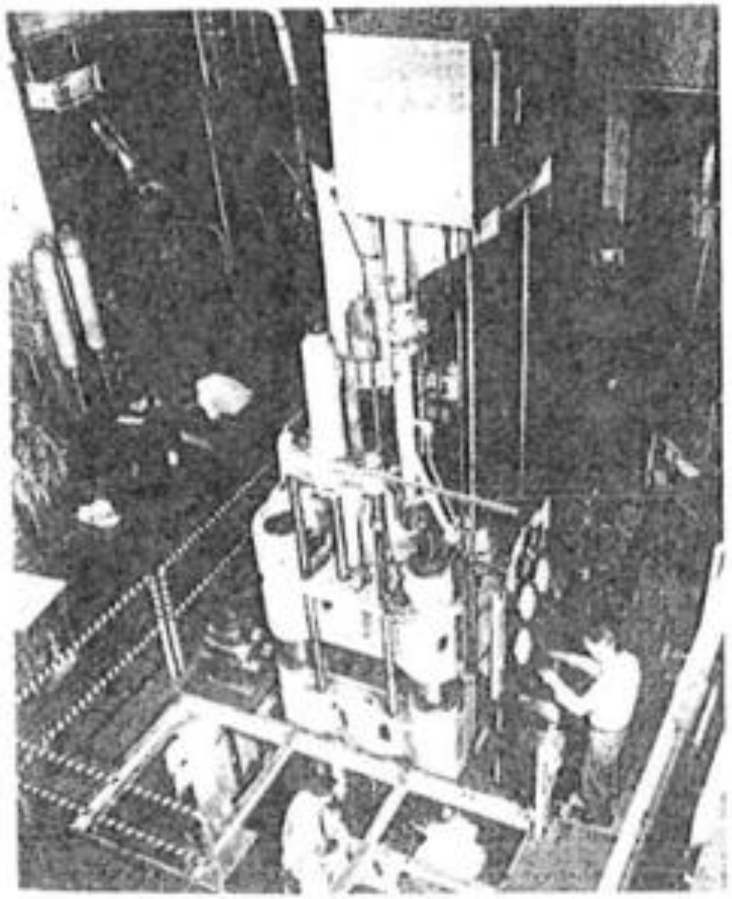


Fig. 8.10. Prensa hidráulica de 900 t usada para proveer la fuerza de compresión en el aparato de correa a superpresión para diamantes sintéticos. (*General Electric Co.*)

cristales de diamante. Los blancos tienen la dureza y la resistencia a la abrasión del diamante, y la resistencia al impacto del carburo de tungsteno.

El material abrasivo parecido al diamante, nitruro de boro cúbico,[23] es sintetizado, vendido y usado comercialmente. Está hecho de nitruro de boro hexagonal a presiones y temperaturas similares a las usadas en la síntesis del diamante, pero con diferentes materiales para catalizador y solvente. También se hacen compactos de nitruro de boro cúbico. El grano abrasivo de nitruro de boro cúbico es particularmente efectivo para afilar metales ferrosos duros, con los que el diamante tiende a reaccionar. En general, los abrasivos de diamante funcionan mejor en materiales duros no metálicos, mientras que el abrasivo de nitruro de boro cúbico lo hace mejor en materiales metálicos duros.

Los diamantes de calidad gema pueden hacerse crecer en el laboratorio,[24] pero el proceso es lento y costoso, por lo que no es considerado factible en lo referente al aspecto económico en el mercado ordinario. Sin embargo, estos diamantes tienen más alta conductividad térmica que cualquier material conocido, mayor aún que la de los cristales de diamante natural tipo II,[25] y pueden resultar útiles como disipadores de calor para dispositivos microeléctricos de estados sólido de alta potencia y densidad, así como para las ventanas de rayos láser de alta intensidad.

REFERENCIAS SELECTAS

Austin, O. K.: "Commercial Manufacture of Carbon Black" in *Reinforcement of Elastomers*, G. Kraus (ed.), Wiley, New York, 1965, chap. 5.

Blackman, L. C. F.: *Modern Aspects of Graphite Technology*, Academic, New York, 1970.

Bond, R. L.: *Porous Carbon Solids*, Academic, New York, 1967.

Cheremisinoff, P. N. and F. Ellerbusch: *Carbon Adsorption Handbook*, Ann Arbor Sci. Publ., Ann Arbor, 1978.

Donnet, J. B. and A. Voet: *Carbon Black, Physics, Chemistry and Reinforcement*, Marcel Dekker, New York, 1976.

Elwell, D.: *Man-Made Gemstones*, Halsted-Wiley, New York, 1979.

Harker, H. and H. Marsh: *Carbon*, Elsevier, New York, 1967.

Lehmann, E. J.: *Graphite: Physical, Mechanical and Structural Studies—Bibliography*, National Technical Information Service, U.S. Dept. Commerce, 1975.

Smisek, M. and S. Cerny: *Active Carbon*, American Elsevier, New York, 1970.

Walker, L. L. and P. A. Thrower (eds.): *Chemistry and Physics of Carbon*, vols. 2 and 10, Marcel Dekker, New York, 1973.

Yaverbaum, L.: *Synthetic Gems, Production Techniques*, Noyes, Park Ridge, N.J., 1980.

Yehaskel, A.: *Activated Carbon*, Noyes, Park Ridge, N.J., 1978.

[23] Wentorf, *J. Chem. Phys.* 26 956 (1957).

[24] Wentorf, *J. Chem. Phys.*, 75 1833 (1971).

[25] Strong and Chrenko, *J. Chem. Phys.* 75 1838 (1971).

Capítulo 9

Industria de la cerámica

La industria de la tradicional cerámica, llamada a veces de productos de arcilla o industria de los silicatos, tienen, como materiales terminados, una gran variedad de productos que esencialmente son silicatos.[1] En años recientes se han desarrollado nuevos productos como resultado de la demanda de materiales que resistan temperaturas más altas, que resistan presiones mayores, que tengan propiedades mecánicas superiores, que posean características eléctricas especiales o que puedan proteger contra los agentes químicos corrosivos. En este capítulo se consideran los siguientes tipos de productos:

1. *Productos cerámicos.* Porcelanas chinas, loza de barro, objetos de alfarería, porcelana, vajillas de gres y objetos vítreos.
2. *Productos estructurales de arcilla.* Ladrillos para construcción, ladrillos de fachada, terracota, tubería de drenaje y tejas de escurrimiento.
3. *Materiales refractarios.* Ladrillos refractarios; ladrillos de sílice, cromita, magnesita, cromita-magnesita, carburo de silicio y refractarios de zirconia; silicato de aluminio y productos de alúmina.
4. *Productos cerámicos especializados.*
5. *Esmaltes y metales esmaltados.*

La industria del vidrio, cemento, y abrasivos artificiales, son tratadas en capítulos separados, ya que en este libro se hace hincapié en los procedimientos de manufactura peculiares a las principales industrias de procesos químicos.[2]

HISTORIA. La fabricación de cerámica es una de las industrias humanas más antiguas. Se han encontrado recipientes de arcilla quemados que datan de más o menos 15 000 años a. de C. y ya era una industria bien desarrollada en Egipto 10 siglos después. Los museos conservan, como un registro de cultura, productos de arcilla elaborados en forma independiente por varias razas. Las demandas por materiales superiores han

[1] Kingery, *Introduction to Ceramics*, 2d ed., Wiley, New York, 1976.

[2] ECT, 3a ed., vol. 5, 1979, p. 234 "Materiales cerámicos (plural) comprenden a todos los materiales o productos de ingeniería que son químicamente inorgánicos, excepto a los metales y a las aleaciones metálicas, y por lo general se hacen útiles a través de un procesamiento a alta temperatura. La palabra cerámica puede usarse como un nombre en singular, pero se usa con mayor frecuencia como un adjetivo que significa inorgánico, no metálico. Una de las principales diferencias entre los materiales cerámicos y los metales está en la naturaleza de su enlace químico. La diferencia se manifiesta en las propiedades características y en el comportamiento de los materiales cerámicos. Los materiales compuestos, como las combinaciones cerámica-metal y otros que tienen materiales orgánicos, a menudo se incluyen entre los materiales cerámicos".

producido una gama más amplia de sistemas; se ha puesto mayor interés en la *química de los silicatos* como trabajo interdisciplinario junto con la metalurgia y la física del estado sólido, procesos controlados por computadoras y la automatización avanzada, que caracteriza los métodos modernos de fabricación. Recientemente se han desarrollado nuevos procesos para fabricar ladrillos a partir de desechos inorgánicos como las cenizas finas de las plantas termoeléctricas, las arenas de fundición, las colas de minas, las escorias de hornos y una gran variedad de otros materiales que yacen en pilas, por todo el país.[3] Otros nuevos desarrollos están apareciendo en la literatura de patentes.[4]

USOS Y ECONOMÍA. En vista de que los datos de ventas de la cerámica no están disponibles usualmente, y debido a que muchos productos cerámicos se usan como componentes de materiales terminados clasificados en otras categorías, es difícil determinar su volumen de ventas. Sin embargo, se hace un gran esfuerzo para estudiar esta industria cada año. Las estadísticas de Estados Unidos se hallan resumidas en la Tabla 9.1. Las arcillas se producían en 46 estados y en Puerto Rico, en 1979. Los estados líderes en producción de arcilla en 1979 fueron Georgia, con 7.5×10^6 t; Texas, con 3.5×10^6 t, y Ohio, con 3.7×10^6 t.[4a] Georgia también está a la cabeza en valor total de producción de arcilla con 437.6 millones de dólares. El 60% de toda la arcilla producida se consume en la manufactura de productos de construcción de arcilla pesada.

[3]New Processes Turn Wastes into Bricks, *Chem. Eng. News* **49** (38) 49 (1971).

[4]Angstadt and Bell, Production of Alumina and Portland Cement from Clay and Limestone, U.S. Patent 3,642,437, Feb. 15, 1972; Burk et al., Alumina Extraction from Aluminosilicate Ores and Potassium Sulfate Ores, U.S. Patent 3,652,208, Mar. 28, 1972; Huska et al., Method and Apparatus for Converting Aluminum Nitrate Solution to Alpha Alumina, U.S. Patent 3,647,373, Mar. 7, 1972.

[4a]t = 1000 kg.

Tabla. 9.1 Estadísticas sobre arcillas y productos de arcilla en los Estados Unidos (miles de toneladas métricas y miles de dólares)

	1976	1978	1979	1980	1981
Arcillas domésticas vendidas o usadas por los productores					
Cantidad	48,355	51,651	49,712	43,350	40,341
Valor	579,170	717,274	846,089	895,947	938,845
Exportaciones					
Cantidad	2,328	2,422	2,914	2,922	2,564
Valor	160,790	194,914	243,722	293,147	292,914
Importaciones para el consumo					
Cantidad	33	25	46	31	30
Valor	1,917	2,082	3,972	6,688	7,595
Embarque de refractarios de arcilla					
Valor	465,412	497,567	580,257	557,286	609,549
Embarques de productos de construcción de arcilla					
Valor	960,508	1,158,278	1,179,058	1,061,567	971,524

FUENTE: *Minerals Yearbook 1981*, vol. 1, U.S. Dept. of the Interior, 1982, p. 225.

De estos productos, el ladrillo de construcción, la tubería para drenaje, y las tejas de escurrimiento, constituyen el 38% del uso total de la arcilla, el cemento portland corresponde al 19%, y el agregado de peso ligero corresponde al 10%. Como se muestra en la Tabla 9.1, el valor de los productos de construcción rebasó los 1061 millones de dólares en 1980. Los productos refractarios usan grandes cantidades de arcilla, y el uso está aumentando sobre todo debido a la utilización de mezclas plásticas para apisonar y para moldear. Las arcillas se usan como cargas en muchos productos como papel, hule, plástico, pinturas y fertilizantes. La tierra de Fuller es la arcilla principal usada como absorbente. Entre otros usos importantes está el lodo de perforación, los azulejos para pisos y paredes, el peletizado de minerales de hierro y la alfarería.

MATERIAS PRIMAS BÁSICAS[5]

Las tres principales materias primas usadas para hacer los productos cerámicos clásicos o "triaxiales" son arcilla, feldespato y arena. Las arcillas son silicatos de aluminio hidratados, más o menos impuros, que resultan del intemperismo de las rocas ígneas en las que el feldespato era un mineral original notable. La reacción puede expresarse como:

$$\underset{\text{Feldespato de potasa}}{K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2} + CO_2 + 2H_2O \rightarrow K_2CO_3 + \underset{\text{Kaolinita}}{Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O} + \underset{\text{Sílice}}{4SiO_2}$$

Existe un cierto número de especies minerales, llamadas minerales arcillosos, que contienen, sobre todo, mezclas de kaolinita ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$), montmorilonita [$(Mg, Ca)O \cdot Al_2O_3 \cdot 5SiO_2 \cdot nH_2O$], e ilita ($K_2O, MgO, Al_2O_3, SiO_2, H_2O$ todas en cantidades variables). Desde un punto de vista de materiales cerámicos, las arcillas son plásticas y moldeables cuando su pulverización es suficientemente fina y cuando están húmedas; son rígidas cuando están secas; y vítreas cuando se queman a una temperatura alta adecuada. De estas propiedades dependen los procedimientos de manufactura.

Los minerales arcillosos se presenta junto con arcillas comerciales, cantidades variables de feldespato, cuarzo y otras impurezas, como óxido de hierro. En casi todas las arcillas usadas en la industria cerámica, el mineral arcilloso básico es la kaolinita, aunque las arcillas de bentonita, basadas en montmorilonita, se usan en cierta medida cuando se desea alta plasticidad. Esta propiedad de plasticidad, de laborabilidad, depende, en gran parte, de la condición física de la arcilla y varía mucho entre los diferentes tipos. Las arcillas se escogen por las propiedades particulares deseadas y con fre-

[5]ECT, 3a. ed., vol. 5, 1979, p. 237, presenta una exposición detallada sobre las materias primas. La nefelina sienita $(Na \cdot K)_2Al_2Si_2O_8$, que es una roca ígnea, libre de cuarzo, se usa mucho para cerámica fina; es un fundente más activo que el feldespato. Worrall, *Clays and Ceramic Raw Materials*, Halsted, New York, 1975.

cuencia se mezclan para dar el resultado más favorable. Las arcillas varían tanto en sus propiedades físicas y en las impurezas presentes, que a menudo es necesario mejorarlas por el procedimiento de *beneficio*. En la figura 9.1 se muestran los pasos necesarios para este procedimiento, en el que se eliminan las arenas y la mica. Casi todos los pasos en este diagrama de flujo se refieren a cambios físicos, o sea a *operaciones unitarias*, como el de separación por tamaño, por tamizado o por asentamiento selectivo, filtración y secado. Sin embargo, las propiedades coloidales se controlan por medio de aditivos apropiados como el silicato de sodio y el alumbre. Los procesos de beneficio también incluyen la flotación por espuma.[6] La purificación química se usa para materiales de alta pureza como la alúmina y la titania.

Existen tres tipos comunes de *feldespato*, potasa, ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$), sosa ($Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$), y cal ($CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$), los cuales se usan en productos cerámicos hasta cierto punto. El feldespato es de gran importancia como un constituyente fundente en las fórmulas cerámicas. Puede existir en la arcilla, tal y como se extrae, o puede añadírsele, según se necesite. La mitad del feldespato usado en Estados Unidos viene de Carolina del Norte. El tercer constituyente principal de la cerámica es *arena o pedernal*. Sus propiedades esenciales para las industrias cerámicas están resumidas, junto con las características similares de la arcilla y del feldespato, en la tabla 9.2. Para los productos cerámicos de colores claros, debe elegirse arena con bajo contenido de hierro.

Además de las tres principales materias primas, se usan una gran variedad de otros minerales, sales y óxidos, como agentes fundentes y como ingredientes refracta-

[6] Véase Perry, pp. 21-65, para flotación.

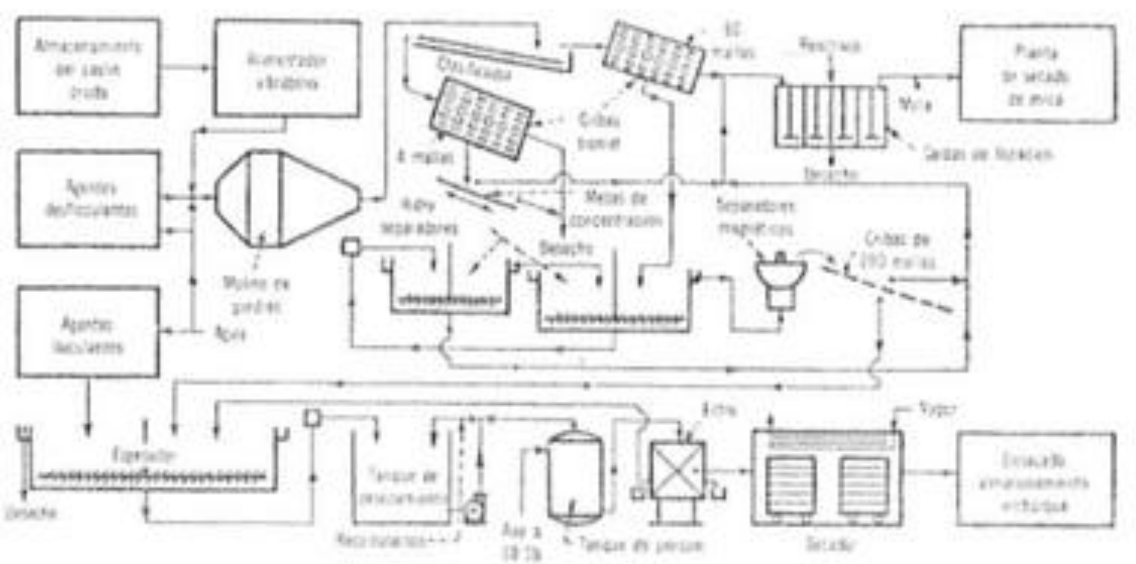


Fig 9.1. Beneficio del caolín. NOTA: No pueden darse las cantidades, puesto que la recuperación del caolín varía entre 8 y 18%, dependiendo del caolín crudo que se use. La planta que se muestra aquí ha sido diseñada para una producción de 50 t/día, independientemente de las variaciones de caolín crudo. (*Harris Clay Co.*)

rios especiales. Algunos de los más comunes agentes fundentes que disminuyen la temperatura de vitrificación, la temperatura de fusión o la temperatura de reacción, son:

- Bórax ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$)
- Ácido bórico (H_3BO_3)
- Carbonato de sodio (Na_2CO_3)
- Nitrato de sodio ($NaNO_3$)
- Carbonato de potasio (K_2CO_3)
- Nefalina sienita [($Na, K)_2Al_2Si_2O_8$]
- Huesos calcinados
- Apatita [$Ca_5(F, Cl, OH)(PO_4)_3$]
- Fluoruro de calcio (CaF_2)
- Criolita (Na_3AlF_6)
- Óxidos de hierro
- Óxido de antimonio
- Óxido de plomo
- Minerales de litio
- Minerales de bario

Algunos de los *ingredientes refractarios especiales* más comunes, son:

- Alúmina (Al_2O_3)
- Olivina [($FeO, MgO)_2SiO_2$]
- Cromita ($FeO \cdot Cr_2O_3$)
- Magnesita ($MgCo_3$)
- Cal (CaO) y caliza ($CaCO_3$)
- Zirconia (ZrO_2)
- Titania (TiO_2)
- Silicatos de magnesio hidratados, p.ej. talco, ($3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$)
- Silicatos de aluminio ($Al_2O_3 \cdot SiO_2$) (cianita, silimanita, andalucita)
- Dumortierita ($8Al_2O_3 \cdot B_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot H_2O$)
- Carburo de silicio (SiC)
- Mulita ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)
- Dolomita [$CaMg(CO_3)_2$]
- Dióxido de Torio (ThO_2)

Muchas otras materias primas se usan en varias combinaciones; cuando menos 450 han sido clasificadas.[7]

LA QUÍMICA BÁSICA DE LA CERÁMICA

Todos los productos cerámicos se hacen combinando cantidades variadas de las materias primas y precedentes, moldeándolas y calentándolas a temperaturas de cocción.

[7] Materias primas, *Ceram. Age* 79 (10) 21 (1963).

Tabla. 9.2 Materias primas básicas para los productos cerámicos

	Caolinita	Feldespato	Arena o pedernal
Fórmula	$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$	$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$	SiO_2
Plasticidad	Plástico	No plástico	No plástico
Fusibilidad	Refractario*	Adhesivo. Fácilmente fusible	Refractario*
Punto de fusión	1785°C	1150°C	1710°C
Encogimiento por la acción	Mucho encogimiento	Funde	No hay encogimiento

*No se funde a la temperatura más alta del fuego de carbón (1400°C).

Éstas pueden ser bajas, hasta de 700°C, para algunos vidriados, o tan elevadas como 2000°C para muchas vitrificaciones: causan varias reacciones, que constituyen las bases químicas para las conversiones químicas:

1. Deshidratación o "humeado químico del agua", entre 150 y 650°C.
2. Calcinación, p. ej., del $CaCo_3$, entre 600 y 900°C.
3. Oxidación del hierro ferrosos y de la materia orgánica, entre 350 y 900°C.
4. Formación de silicatos a 900°C, y más.

Algunos de los cambios químicos iniciales son relativamente simples, como la calcinación del $CaCo_3$ y las deshidrataciones y descomposiciones de la kaolinita. Otras reacciones, como las formaciones de silicatos, son bastante complejas y cambian con la temperatura y con las relaciones de los constituyentes, como se describe en la figura 9.2. Los estudios de la regla de fases[8] han sido importantes para interpretar las observaciones empíricas en la industria cerámica, así como para hacer predicciones y lograr mejorías. Por ejemplo, los datos de la figura 9.2 sobre el sistema $Al_2O \cdot SiO_2$, han llevado al importante desarrollo de procesos para hacer refractarios de mulita. Este diagrama muestra que se puede obtener cualquier porcentaje de licuefacción dependiente de una temperatura definida, excepto en los puntos monovariantes. Entonces, si se evita que la fusión progresiva vaya demasiado lejos controlando el aumento de la temperatura, quedará suficiente material sólido esquelético para mantener junta la masa caliente. Este diagrama del Al_2O_3-SiO_2 muestra que la mulita es el único compuesto estable de la alúmina y de la sílice a altas temperaturas.

[8]Kingery, op. cit., contiene una exposición detallada, tablas de propiedades físicas, y otros diagramas de fases; *Phase Diagrams for Ceramists*, American Ceramic Society, Columbus, Ohio, vol. 1, 1964; vol. 2, 1969; vol. 3, 1975; vol. 4, 1981.

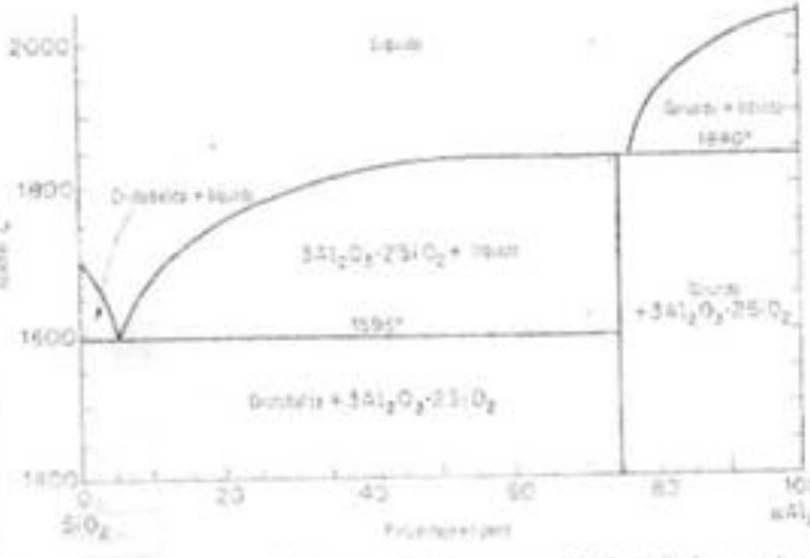


Fig. 9.2. Diagrama de fases del sistema αAl_2O_3-SiO_2. La mulita es $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, la cristobalita es SiO_2 y el corundo es Al_2O_3.

Los productos cerámicos son todos más o menos refractarios, esto es, resistentes al calor, y el grado poder refractario de un producto dado está determinado por las cantidades relativas de óxidos refractarios y de óxidos fundentes. Los principales óxidos refractarios son el SiO_2, Al_2O_3, Cao y el MgO, con el ZrO_2, TiO_2, Cr_2O_2 y el BeO, usados con menor frecuencia. Los principales óxidos fundentes son el Na_2O, K_2, B_2O_3 y SnO_2, con algunos fluoruros que también se usan en ciertas composiciones.

El ingrediente común de todos los productos cerámicos es la arcilla (por lo general, kaolinita), por lo que las reacciones químicas que ocurren al calentar la arcilla son sumamente importantes. El primer efecto del calor consiste en eliminar el agua de hidratación; esto ocurre a alrededor de 600 o 650°C y absorbe mucho calor, dejando una mezcla amorfa de alúmina y sílice, como lo muestran los estudios de rayos X.

$$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 2SiO_2 + 2H_2O$$

De hecho, se puede extraer una gran proporción de alúmina con ácido clorhídrico en esta etapa. A medida que continúa el calentamiento, la alúmina amorfa cambia bastante abruptamente, a 940°C, a una forma cristalina de alúmina, γ-alúmina, con una evolución considerable de calor. A una temperatura ligeramente superior, comenzando alrededor de 1000°C, la alúmina y la sílice se combinan para formar mulita ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$). A una temperatura todavía mayor, la sílice remanente se convierte en cristobalita cristalina. En esta forma, la reacción global fundamental en el calentamiento de la arcilla es la siguiente:

$$\underset{\text{Kaolinita}}{3(Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O)} \rightarrow \underset{\text{Mulita}}{3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2} + \underset{\text{Cristobalita}}{4SiO_2} + 6H_2O$$

El estado de equilibrio de las mezclas Al_2O_3-SiO_2, como una función de la temperatura, está resumido en el diagrama de equilibrio de fases de este sistema, mostrado en la figura 9.2. La presencia de fundentes tiende a bajar la temperatura de formación de la mulita y acelera el acercamiento al equilibrio.

Un cuerpo real de cerámica contiene muchos más ingredientes que la arcilla misma. De aquí que las reacciones químicas intervengan más, y que en el producto final haya otras especies químicas presentes, además de la mulita y la cristobalita. Por ejemplo, pueden estar presentes varios silicatos y aluminatos de calcio, magnesio, y posiblemente metales alcalinos. Sin embargo, la porción alcalina del feldespato y de la mayoría de los agentes fundentes se vuelve parte de la fase vítrea del cuerpo cerámico. Todos los cuerpos cerámicos sufren una cierta cantidad de vitrificación, o sea, de formación de vidrio, durante el calentamiento, y el grado de vitrificación depende de las cantidades relativas de óxido refractarios y fundentes en la composición, de la temperatura y del tiempo de calentamiento. La fase vítrea proporciona propiedades específicas a algunos cuerpos cerámicos, p. ej., actuando como un enlace y dando translucidez a la porcelana. Aun en los refractarios es deseable cierta vitrificación que actúe como enlace, pero un exceso de vitrificación destruye la propiedad refractaria. Así, se ve que cualquier cuerpo cerámico está compuesto por una matriz vítrea y por cristales, entre los cuales los de mulita y cristobalita son dos de los más importantes.

El *grado de vitrificación* o la reducción progresiva en porosidad, es la base para una útil clasificación de los productos cerámicos en la forma siguiente:

1. Productos cerámicos. Cantidades variables de fundentes, calor a temperaturas moderadamente altas, vitrificación variable.

2. Productos de arcilla pesada. Abundantes fundentes, calor a bajas temperaturas, poca vitrificación.

3. Refractarios. Pocos fundentes, calor a altas temperaturas, poca vitrificación.

4. Esmaltes. Fundentes muy abundantes, calor a temperaturas moderadas, vitrificación completa.

5. Vidrio. Fundentes en cantidad moderada, calor a altas temperaturas, vitrificación completa (Cap. 11).

PRODUCTOS CERÁMICOS

Éste es un término genérico para productos que, por lo general, son blancos y de textura fina. Se basan en grados selectos de arcilla unida con cantidades variables de fundentes y calentada a una temperatura moderadamente alta (1200 a 1500°C) en un horno. Debido a las diferentes cantidades y clases de fundentes, hay una variación correspondiente en el grado de vitrificación entre estos productos, desde la loza de barro hasta la porcelana vitrificada. Éstos pueden definirse, en general, como sigue:

Loza de barro, llamada a veces vajilla *semivítrea*, es porosa y no translúcida, con un suave barniz.

Porcelana china, que es un producto translúcido, vitrificado, con un barniz intermedio que resiste la abrasión hasta cierto grado; se usa con propósitos no técnicos.

Porcelana, producto translúcido y vitrificado, con un barniz duro que resiste la abrasión al máximo grado. Incluye la porcelana química, la aislante y la dental.

Productos sanitarios, que en un principio se hacían de arcilla y eran usualmente porosos, por lo que actualmente se usa una composición vítrea. A veces se incluye material previamente calcinado y clasificado, con la composición triaxial.

Vajilla de gres, uno de los productos cerámicos más antiguos; ya se usaba mucho antes de que se desarrollara la porcelana; de hecho, puede considerarse como una porcelana cruda, no tan cuidadosamente fabricada, y a partir de materias primas de un grado más pobre.

Losas de cerámica, disponibles en un cierto número de tipos especiales; por lo general se clasifican como losas para pisos, que son resistentes a la abrasión e impermeables a la penetración de las manchas, y que pueden ser vidriadas o no; también azulejos o mosaicos para paredes, que tienen una superficie dura, permanente, y vienen en una gran variedad de colores y texturas.

PRODUCCIÓN DE LA PORCELANA. Para representar un procedimiento típico en este grupo, se escogió la porcelana, tal y como se describió antes. Existen tres líneas de producción: la porcelana de proceso húmedo, usada para la producción de aislantes muy vidriados, de grano fino, para servicio de alto voltaje; la porcelana de proceso seco,

empleada para la producción rápida de piezas de textura más abierta, para bajo voltaje, y la porcelana moldeada, necesaria para la fabricación de piezas demasiado grandes o demasiado intrincadas para hacerlas por los otros dos métodos. Estos tres procesos se basan en las mismas materias primas, y las diferencias en manufactura se deben, en gran medida, a las etapas de secado y de conformación. El proceso húmedo se ilustra en la figura 9.3. Este diagrama de flujo puede desglosarse en las siguientes secuencias:

PROCESO HÚMEDO

(1) Las materias primas, con las proporciones y propiedades adecuadas para dar porcelana de la calidad deseada, se colocan en el carro para pesar, sacándolas de las tolvas superiores.

(2) Se mezclan con agua el feldespato, las arcillas y el pedernal, en la mezcladora (mezclador para arcilla-agua) y luego se pasan sobre un separador magnético, se tamizan y almacenan.

(3) La mayor parte del agua se elimina (y se desecha) en el filtro prensa. Se saca todo el aire en la malaxadora, con el auxilio de un vacío y de cuchillas rebanadoras. Esto da como resultado una porcelana más densa, uniforme y fuerte.

(4) La arcilla preparada se forma en blancos en una prensa hidraúlica o por prensado en caliente en moldes adecuados.

(5) Los blancos se secan preliminarmente, se recortan, y finalmente se secan por completo, todo bajo condiciones cuidadosamente controladas.

(6) Por medio del vidriado con materiales seleccionados, se asegura una superficie altamente lustrosa.

(7) La vitrificación del cuerpo y del satinado se lleva a cabo en hornos de túnel, con controles exactos de temperatura y movimiento.

(8) Los artículos de porcelana se protegen colocándolos en gavetas,[9] colocadas una encima de otra, en carros. Esto representa un proceso de un solo cocimiento, en el que el

[9]Las gavetas (soportes) se hacen mezclando gránulos gruesos obtenidos en la molienda de gavetas viejas, con arcilla nueva y agua, en una malaxadora, y descargando la masa desde una máquina de extrusión, en forma de pilón. Estos pilones se colocan en una máquina de moldear, en donde se les da forma de caja, y luego se cuecen. Puede usarse varias veces.

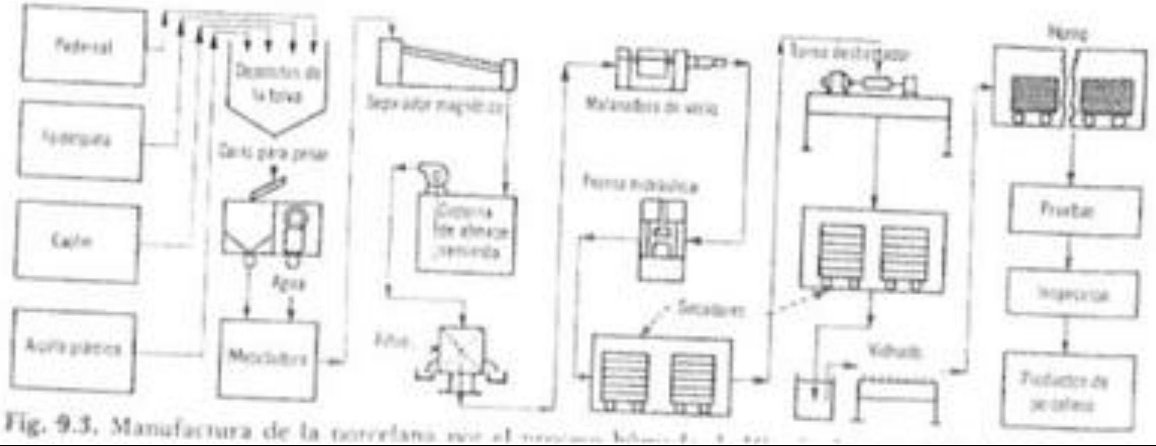


Fig. 9.3. Manufactura de la porcelana por el proceso húmedo

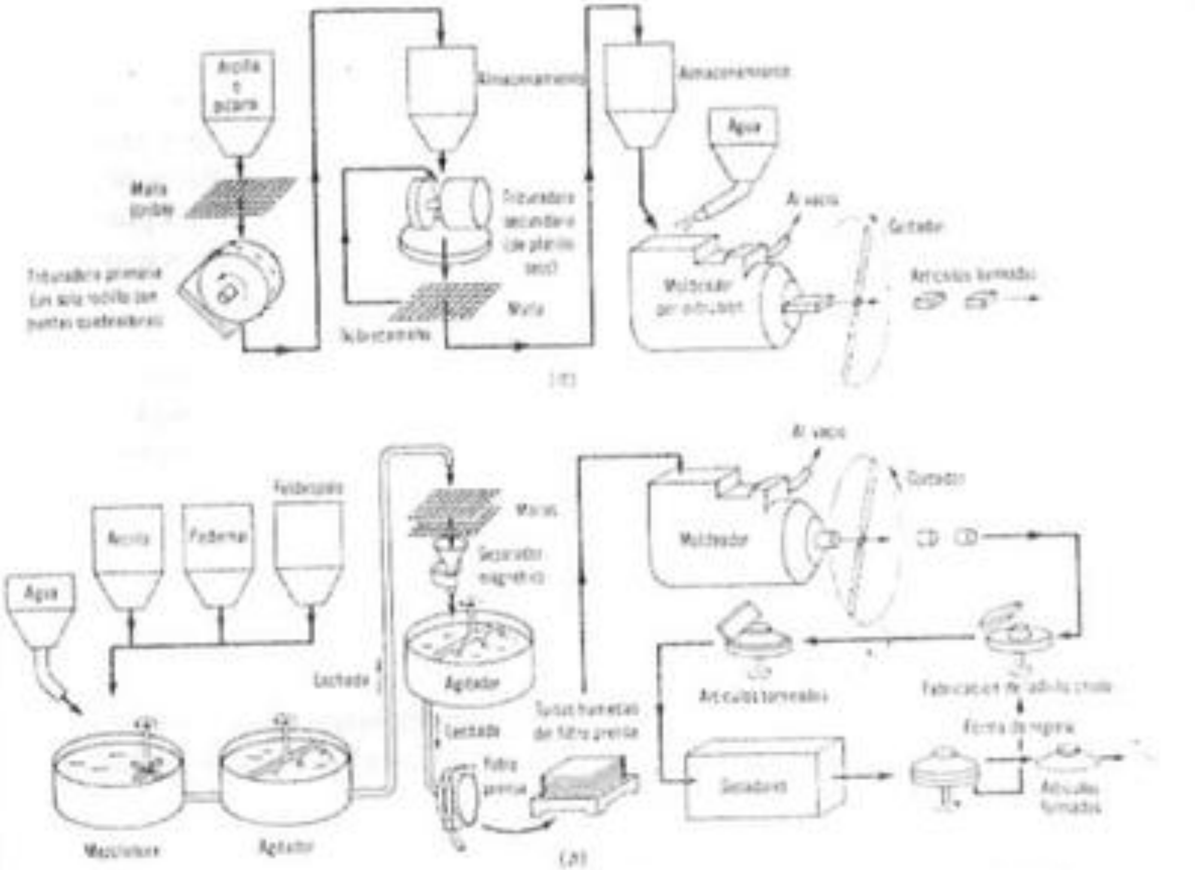


Fig. 9.4. Diagrama de flujo simplificado de los procesos de formación. (a) Extrusión de ladrillos de arcilla. (b) torneado de platos. *(ECT, 3a. ed., vol. 5, 1979, p. 236.)*

cuerpo y el satinado se cuecen simultáneamente. Las piezas de porcelana se prueban eléctricamente y se inspeccionan con rigidez.

Muchas vajillas se producen por medio de procedimientos más complicados que los ilustrados para los productos de porcelana, aunque en cierta forma están relacionados. Algunos objetos se forman colocándolos en un torno de alfarero, en el que manos hábiles trabajan la arcilla plástica giratoria hasta darle la forma deseada; algunos objetos se hacen vaciando arcilla fusible en moldes de yeso blanco absorbente. Después de secarlos, se sacan y se procesan más. Por este método pueden producirse formas complejas, como objetos de arte y materiales para laboratorio (Fig. 9.4b). La producción en masa de simples objetos redondos, como tazas, platillos y platos, se lleva a cabo económicamente por moldeado al torno, en el que la arcilla plástica se prensa dentro de un solo molde giratorio, o sobre él, y el alfarero ayuda con frecuencia a dar forma a la superficie exterior y a eliminar el exceso de arcilla por medio de un nivel que desciende sobre el molde que tiene la forma del objeto deseado (Fig. 9.5b). Se han desarrollado algunos de estos moldeadores mecanizados; sin embargo, para que la automatización tenga éxito, es necesario un mezclado de alta energía y un secado rápido por infrarrojo. Después del secado, la cerámica puede cocerse de tres maneras; el método común consiste en cocerla a alta temperatura para madurar el cuerpo antes del secado.

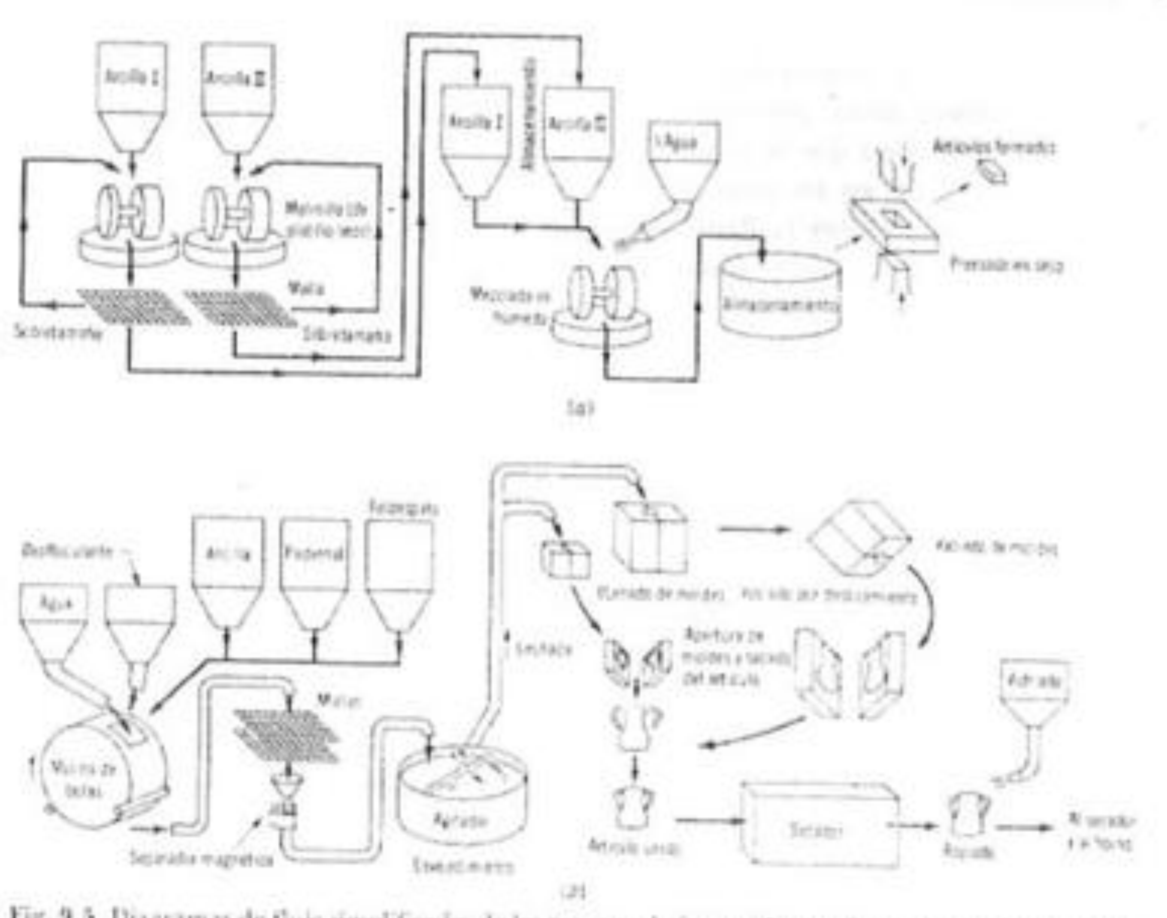


Fig. 9.5. Diagramas de flujo simplificados de los procesos de formación. (a) Prensado en seco de refractarios. (b) vaciado por deslizamiento de artículos artístico funcionales. *(ECT, 3a. ed., vol. 5, 1979, p. 238.)*

El satinado es importante para los productos de cerámica, y en particular, lo es para las vajillas de mesa. El satinado es un fino recubrimiento de vidrio, fundido en la superficie del objeto cerámico, que es más o menos poroso. Contiene ingredientes de dos distintos tipos en diferentes proporciones: materiales refractarios como feldespato, sílice y caolín; y fundentes como la sosa, la potasa, el espatoflúor y el bórax. Las diferentes combinaciones de estos materiales y las diferentes temperaturas a las que se fijan, dan una amplia gama de textura y cualidades. La sienita nefelina permite el cocimiento a temperatura más baja. El satinado debe estar unido al objeto, y su coeficiente de expansión debe estar lo suficientemente cercano al del objeto, a modo de evitar defectos como el "agrietado capilar" y el "resquebrajamiento". El satinado puede darse por inmersión, rocío, vertido o con brocha. La decoración de estos objetos puede hacerse "debajo del satinado" (antes de vidriar) o "encima" (después). El cocimiento del satinado se hace por separado para que el vidriado quede fundido al producto de arcilla, lo que técnicamente se conoce como *cocimiento "glost"*. La loza de barro debería vidriarse entre 1050 y 1100°C; los objetos de gres, entre 1250 y 1300°C.

PRODUCTOS DE ARCILLA-ESTRUCTURAL

Algunos productos de bajo costo, pero muy durables, como ladrillos para construcción, ladrillos de fachada, terracota, tuberías para drenaje y tejas de escurrimiento, a

menudo se fabrican a partir de arcillas comunes de las más baratas, con o sin vidriado. Las arcillas usadas llevan, por lo general, suficientes impurezas que proporcionan los fundentes necesarios para que se adhieran. Cuando la arcilla es vidriada, como en los tubos para drenaje o en las tejas de escurrimiento, esto puede hacerse lanzando sal ("vidriado con sal") sobre la flama del horno. La sal volatilizada reacciona para formar el recubrimiento fusible o satinado.

PRODUCCIÓN DE LADRILLO DE CONSTRUCCIÓN. Las materias primas son arcillas de tres grupos: (1) arcilla de cocción roja, (2) arcilla de cocción blanca y (3) arcilla de cocción amarilla, por lo común para refractarios. Los requisitos para las arcillas usadas en ladrillos de fachada son: que estén libres de abombamientos, que no contengan sales solubles, que tengan suficiente dureza cuando sean cocidas a temperatura moderada, y que, en general, tengan un color uniforme con la cocción. Los requisitos para los ladrillos son mucho menos estrictos: usualmente se emplea la arcilla de cocción roja. Los ladrillos se fabrican por uno de los tres procesos siguientes:[10] el del lodo suave, el del lodo rígido, o el de la prensa seca. En el procedimiento que ahora predomina, el del *lodo rígido*, la arcilla está sólo lo bastante húmeda (de 12 a 15%) para mantenerse unida cuando se trabaje. Esta arcilla es expulsada a través de un eyector (Fig. 9.5a). La eliminación del aire aumenta la manuabilidad, la plasticidad y la resistencia del ladrillo sin secar, al reducir los huecos. Los ladrillos pueden volver a prensarse para hacer ladrillos de fachada; el represando asegura una forma más uniforme y supera las tensiones internas ocasionadas por la extrusión. Los ladrillos se secan de varias maneras: al exterior, en cobertizos o en secadores de túnel. Después del secado, los ladrillos se cuecen en hornos de un tipo que se describe posteriormente en el capítulo, a una temperatura que va desde 875°C hasta algo más de 1000°C. Existe una tendencia reciente a combinar el secador y el horno. El proceso de lodo rígido se emplea para la manufactura de prácticamente todos los productos de arcilla, incluyendo todos los tipos de ladrillos, tubos de drenaje, tejas de escurrimiento, tejas huecas, refractarios y terracotas. En algunos casos, la arcilla puede trabajarse directamente pasándola a la máquina de lodo rígido, pero se obtiene un producto más deseable como resultado si la arcilla se muele y se amasa antes de usarse. El tipo de arcilla disponible localmente, con frecuencia determina cuál es el producto cerámico que puede hacerse en forma económica. La fabricación de productos de arcilla estructural se ha vuelto muy mecanizada; las plantas sin modernizar no pueden seguir siendo competitivas.

REFRACTARIOS

Los refractarios, denominados *ácido*, *básico* y *neutros*, y también superrefractarios, incluyen todos los materiales usados para soportar los efectos térmicos, químicos y físicos que se encuentran en los procedimientos que se realizan dentro de los hornos. Los refractarios se venden en forma de ladrillos refractarios; ladrillos de sílice, magnesita, cromita y cromita-magnesita; refractarios de carburo de silicio y de zirconia; productos de silicato de aluminio y de alúmina. Los fundentes que se requieren para unir las partículas de refractarios, se mantienen en una mínima cantidad para reducir la vitrificación. La posibilidad de dar forma a los artículos hechos de cuerpos sin arcilla y aun sin plasticidad natural, llevó a la manufactura de productos cerámicos de un solo componente con cualidades superiores, por ejemplo refractarios de óxido puro. Éstos son monocristalinos y autounidos, comparados con los refractarios convencionales unidos por vidrios.

[10] Véase *Chemical Process Industries*, 2a ed., para los procedimientos de lodo suave y de prensado en seco.

PROPIEDADES DE LOS REFRACTARIOS. Al hacer el refractario más adecuado para una operación definida, es necesario tener en cuenta los materiales, la temperatura de trabajo del horno en el que se requiere el refractario, la velocidad de cambio de la temperatura, la carga aplicada durante los calentamiento y las reacciones químicas que se producen. En general, se requieren varios tipos de refractarios para la construcción de cualquier horno en particular, debido a que usualmente no hay un solo refractario que pueda soportar todas las diferentes condiciones que prevalecen en las distintas partes de los hornos.

Propiedades químicas. La clasificación usual de los refractarios comerciales los divide en grupos, ácidos , básicos y neutros, aunque en muchos casos no se puede hacer una distinción exacta. Los ladrillos de sílice son decididamente ácidos, y los de magnesita son fuertemente básicos; no obstante, los ladrillos refractarios se colocan, por lo general, en el grupo neutro, por lo que pueden pertenecer a cualquiera de estas clases, dependiendo del contenido relativo de sílice-alúmina. A menudo, no es aconsejable emplear un ladrillo básico en contacto con un producto alcalino, o viceversa, ni las reacciones químicas ni las propiedades físicas constituyen el único criterio de comportamiento aceptable; ambas deben tenerse en cuenta. La acción química puede deberse al contacto con escorias, cenizas del combustible y gases del horno, así como con productos como vidrio o acero.

Porosidad. La porosidad está directamente relacionada con muchas otras propiedades físicas del ladrillo, incluyendo la resistencia al ataque químico. Mientras mayor sea la porosidad del ladrillo, más fácilmente será penetrado por los fundentes y los gases. Para una clase dada de ladrillo, aquellos que tienen la menor porosidad, tienen la mayor resistencia, conductividad térmica y capacidad calorífica.

Puntos de fusión. Los puntos de fusión se encuentran por medio de conos pirométricos de puntos de ablandamiento predeterminados. La mayoría de los refractarios comerciales se ablandan gradualmente a lo largo de un amplio intervalo y no tienen puntos agudos de fusión porque están compuestos de varios minerales diferentes, tanto amorfos como cristalinos. Los puntos de fusión se pueden consultar en la literatura.[11] Los puntos típicos de fusión de los refractarios, tanto para sustancias puras como para productos técnicos, se muestran en la tabla 9.3

[11] Designación ASTM C 24-79. En las normas de la ASTM se dan muchas otras especificaciones para materiales refractarios.

Tabla 9.3 Temperaturas de fusión de los materiales refractarios

Material	Temperatura, °C
Ladrillo refractario	1600-1750
Caolinita ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$)	1785
Ladrillo de sílice	1700
Sílice (SiO_2)	1710
Ladrillo de bauxita	1732-1850
Ladrillo de arcilla rica en alúmina	1802-1880
Mulita ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)	1810
Silimanita (Al_2SiO_5)	1816
Forsterita ($2MgO \cdot SiO_2$)	1890
Cromita ($FeO \cdot Cr_2O_3$)	1770
Ladrillo de cromo	1950-2200
Alúmina (Al_2O_3)	2050
Espinela ($MgO \cdot Al_2O_3$)	2135
Carburo de silicio (SiC)	2700
Ladrillo de magnesita	2200
Ladrillo de zirconia	2200-2700
Nitruro de boro*	2720

Chem. Eng.* **70 (22) 110 (1963).

FUENTE: Norton, *Refractories*, 4a ed.: McGraw-Hill, New York, 1964. Para otros datos sobre materiales refractarios véase Perry, pp. 23-73; Chem. Eng. **70** (22) 110 (1963).

Astillado. La fracturación o descascaramiento de un ladrillo o un bloque refractario, debido a tensiones por calentamiento desigual o a una comprensión causada por calor, se conoce como *astillado*.[12] Los refractarios se expanden, por lo general, cuando son calentados. Los ladrillos que sufren la mayor expansión a la velocidad menos uñiforme, son los más susceptibles a astillarse cuando se sujetan a calentamiento o enfriamientos rápidos.

Resistencia. Por lo común, la resistencia al frío tiene sólo poca relación con la resistencia a altas temperaturas. La resistencia a la abrasión o a la erosión es también importante para muchas construcciones en el horno, como las paredes en un horno de coque de subproducto y los revestimientos de la terminal de descarga de los hornos rotatorios para cemento.

Resistencia a los cambios de temperatura. Los ladrillos con expansión térmica más baja y con textura más gruesa, son los más resistentes a los cambios térmicos rápidos; igualmente, desarrollan menos tensión. Los ladrillos que se han usado por mucho tiempo, a menudo se funden, dando escorias vítreas en la superficie exterior o inclusive se desgastan más o menos.

[12] Norton, *Refractories*, 4a ed., McGraw-Hill, New York, 1968, Cap. 16, está dedicado enteramente al despostillado y tiene muchas referencias de la literatura.

Conductividad térmica. Los ladrillos más densos y menos porosos tienen las conductividades térmicas más altas. Aunque la conductividad térmica es deseable en ciertas construcciones de los hornos, como en las paredes de las muflas, no lo es tanto como algunas otras propiedades de los refractarios, como la resistencia a las condiciones de cocción. En algunos refractarios especiales es deseable el aislamiento.

Capacidad calorífica. La capacidad calorífica del horno depende de la conductividad térmica, del calor específico y de la gravedad específica del refractario. La baja cantidad de calor absorbida por el ladrillo ligero funciona como una ventaja cuando los hornos se operan en forma intermitente, debido a que la temperatura de trabajo del horno puede obtenerse en menos tiempo, con menos combustible. A la inversa, el ladrillo denso, de arcilla para alta temperatura, es mejor para el trabajo de comprobación en regeneradores, como en los hornos de coque, los hornos de vidrio y en las estufas para altos hornos.

PRODUCCIÓN DE LOS REFRACTARIOS.[13] Las siguientes operaciones físicas y conversiones químicas se usan en la producción de los refractarios: molienda y cribado, mezclado, prensado o moldeado y represado, secado, y calcinado o vitrificación. Usualmente, la propiedad más importante que debe producirse es la alta densidad en masa, que afecta muchas de las otras propiedades importantes, como la resistencia, la estabilidad del volumen, la resistencia a la escoriación y al astillado, así como la capacidad calorífica. Para los refractarios aislantes se requiere una estructura porosa, lo que significa baja densidad.

Molienda. Obviamente, uno de los factores más importantes es el tamaño de las partículas en la carga. Se sabe que una mezcla en la que la proporción de partículas gruesas y finas es más o menos de 55:45, con sólo unas cuantas partículas de tamaño intermedio, produce las mixturas más densas. Es necesario efectuar un cribado cuidadoso, así como una separación y reciclado, para tener un buen control. Esto funciona muy bien en materiales muy cristalinos, pero es difícil obtener en mezclas de alta plasticidad.

Mezclado. La verdadera función del mezclado es la de distribuir el material plástico para que recubra completamente los constituyentes no plásticos. Esto tiene el propósito de dar lubricación durante la operación de moldeo y permite la unión de la masa con una mínima cantidad de huecos.

Moldeo. La gran demanda de ladrillos refractarios de mayor densidad, resistencia, volumen y uniformidad, ha dado como resultado la adopción del método de moldeo de prensado en seco, con prensas operadas mecánicamente (Fig. 9.5a). El método de prensado en seco es particularmente adecuado para cargas que consistan sobre todo de materiales no plásticos. Con el fin de usar el formado de alta presión, es necesario desaerear los ladrillos durante el prensado para evitar laminaciones y agrietamiento cuando se quita la presión. Cuando ésta se aplica, el gas es absorbido por la arcilla, o

[13] Shultz and Schroth, Refractories in the 1970's—Review and Outlook for the 1980's, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **60** (7) 691 (1981).

o condensado. Se aplica vacío a través de aberturas en la caja de moldeo. No es fácil adaptar las formas grandes y especiales al moldeo con máquinas.

Secado. El secado se usa para quitar la humedad añadida antes del moldeo, para desarrollar plasticidad. La eliminación del agua deja huecos y causa mucho encogimiento y tensiones internas. En algunos casos, el secado se omite enteramente, y la pequeña cantidad necesaria se logra durante la etapa de calentamiento del ciclo de cocimiento.

Calcinación. La calcinación puede llevarse a cabo en hornos redondos, típicos, de tiro descendente. Durante la calcinación ocurren dos cosas importantes: el desarrollo de un enlace permanente por la vitrificación parcial de la mezcla, y el desarrollo de formas minerales estables para el servicio futuro, como se muestra en el diagrama de fases de la figura 9.2. Los cambios que tienen lugar son la eliminación del agua de hidratación, seguida por la calcinación de los carbonatos y la oxidación del hierro ferroso. Durante estos cambios, el volumen puede reducirse hasta en un 30%, y se producen grandes tensiones en el refractario. Esta reducción puede eliminarse por preestabilización de los materiales usados.

VARIEDADES DE MATERIALES REFRACTARIOS. Alrededor del 95% de los refractarios fabricados son ladrillos no-básicos, en los que predominan la sílice (ácida) y el arcilla refractaria (neutra). Aunque por lo general se piensa en un refractario en términos de su habilidad para soportar la temperatura, realmente sólo en casos excepcionales se tiene el calor como único agente que afecte la destrucción final. Ésta se causa por la acción química y la temperatura de operación;

Ladrillos de arcilla refractaria. Las arcillas refractarias son las más usadas de todos los materiales refractarios disponibles porque se adaptan bien a diversas aplicaciones. La composición química de las arcillas refractarias varía desde la de aquellas que tienen un gran exceso de sílice libre, hasta la de las que tienen un gran contenido de alúmina. Las industrias del acero son los principales consumidores de refractarios para los recubrimientos de hornos, ya sean altos hornos, hornos sencillos, de hogar abierto u otros. Otras industrias que tienen uso para los refractarios son las fundiciones, los hornos de cal, los de cerámica, los cubilotes, los hornos para bronce y cobre, los hornos continuos para productos cerámicos y metalúrgicos, las calderas, los equipos de generación de gas y los hornos para vidrio.

Ladrillos de sílice. Los ladrillos de sílice contienen aproximadamente entre 95 y 96% de SiO_2 y alrededor de 2% de cal añadida durante la molienda, para dar cohesión. Los ladrillos de sílice sufren una expansión permanente que ocurre durante la calcinación y es causada por una transformación alotrópica que tiene lugar en la sílice cristalina. Cuando se recalientan, los ladrillos de sílice se expanden de nuevo alrededor de 1.5%, pero el efecto es reversible y los ladrillos regresan a su tamaño cuando se enfrían. Los ladrillos de sílice se fabrican en muchos tamaños estándar por prensado de potencia. Tienen una textura muy homogénea, están libres de bolsas de aire y de defectos de moldeo, y tienen baja porosidad. Éstas son propiedades sumamente deseables para tener resistencia a la penetración de escorias. La resistencia física de los ladrillos

de sílice, cuando son calentados, es mucho más alta que la de los fabricados con arcilla. En consecuencia, son adecuados para construir los arcos en hornos grandes. Sin embargo, los hornos que los usan deben calentarse y enfriarse en forma gradual, para disminuir el astillado y el agrietamiento. Los hornos de hogar abierto tienen ladrillos de sílice en su arco principal, en sus paredes laterales, arcos de puertos y muros de contención, pero las instalaciones más modernas tienen ladrillos de sílice de superservicio y ladrillos básicos. Los ladrillos de sílice de superservicio tienen mayor poder refractario y menor permeabilidad a los gases que los ladrillos convencionales de sílice. Debido a su alta conductividad térmica, los ladrillos de sílice se han utilizado en los hornos de coque de subproducto y en las retortas de gas.

Refractario de alta alúmina. Los productos refractarios de alta alúmina se usan cada vez más para cubrir la demanda de materiales que pueden soportar condiciones extraordinarias para las que no son adecuados los ladrillos más antiguos, de arcilla refractaria y de sílice. Los ladrillos de alta alúmina se hacen de arcillas ricas en bauxita y en diasporo. El poder refractario y la temperatura de vitrificación incipiente aumentan con el contenido de alúmina (véase el diagrama de fases de la Fig. 9.2). Otra propiedad valiosa de los ladrillos de alta alúmina es que son prácticamente inertes al monóxido de carbono y que no son desintegrados por atmósferas de gas natural a temperaturas hasta de 1000°C. Los ladrillos con un alto porcentaje de alúmina se clasifican entre los superrefractarios, y los de casi pura alúmina (+ 97%) pueden considerarse entre los refractarios especiales desarrollados recientemente, llamados de óxido puro (véase la sección en este capítulo). Los ladrillos de alta alúmina se emplean en la industria del cemento, en los refractarios de fábricas de papel y en las instalaciones de calderas modernas. También se usan en el recubrimiento de hornos para vidrio, de hornos calentados con petróleo y en alambiques de aceite de alta presión; en los techos de hornos de ablandamiento de plomo y en los verificadores de regeneradores de altos hornos.

Refractarios básicos. Los ladrillos básicos importantes se hacen de magnesia, cromita y forsterita. Para lograr la resistencia que se requiere y otras propiedades físicas, generalmente los ladrillos básicos se prensan con potencia y se unen químicamente o se recuecen. Las desventajas de la falta de cohesión y de estabilidad del volumen en los ladrillos básicos y otros, sin cocer, se han superado por medio de tres mejoras en la fabricación: 1) el desarrollo al máximo de la colocación interna de granos, usando solamente tamaños seleccionados de partículas, combinados en las proporciones adecuadas para llenar todos los huecos; 2) el aumento de la presión de formación hasta 70 MPa y el uso de equipo desaereador para reducir los huecos de aire entre los granos y 3) el uso de un adhesivo químico refractario.

Refractarios de magnesia. Los productos refractarios de magnesia se fabrican a partir de magnesitas domésticas, o de magnesia extraída de salmueras (Cap. 10). Los ladrillos de magnesia no soportan mucha carga a temperaturas elevadas, pero esta dificultad ha sido superada mezclándoles minerales de cromo. Hay muchas mezclas posibles, que van desde aquellas en las que predominan la magnesia, hasta aquellas en las que predomina el cromo. En la nomenclatura, se da primero el constituyente predominante en la mezcla. Existe una gran variación en el precio debido a la variación

en la composición: estos ladrillos se encuentran entre los más caros. Los ladrillos de magnesita-cromo unidos químicamente se apoyan frecuentemente con acero blando para sostener el enladrillado y disminuir al mínimo las pérdidas por astillado. Estos refractarios se usan en las paredes de hornos de hogar abierto y eléctricos, en las zonas de calcinación de los hornos de cemento y en los techos de varios hornos de reverbero para minerales no ferrosos. Los ladrillos recocidos de cromo-magnesita tienen muchas propiedades físicas importantes debido a su composición especial, a sus tamaños de partícula, a su alta presión de formación y a su alta temperatura de calcinación. Son de particular importancia en los hornos de hogar abierto. Un desarrollo reciente consiste en la formulación de ladrillos de magnesia-carbón para usarse en los revestimientos de hornos eléctricos. Esto se desarrolló originalmente en el extranjero, pero los fabricantes de ladrillos en los Estados Unidos han hecho productos que contienen una gran variedad de niveles de carbón para diferentes aplicaciones.

La forsterita ($2MgO{\cdot}SiO_2$) se emplea como adhesivo y también como base para refractarios de alta temperatura. Cuando la forsterita forma la base, generalmente los refractarios se hacen de alúmina. En la producción de refractarios de forsterita, a menudo se añade magnesita completamente calcinada para convertir algunos minerales secundarios en forsterita, que es el silicato más estable a alta temperatura. Por ejemplo, la enstatita o la clinoenstatita, que se encuentran en la roca de olivino, cuando se extrae, se convierte en forsterita:

$$\underset{\text{Enstatita}}{MgO{\cdot}SiO_2} + \underset{\text{Magnesia}}{MgO} \rightarrow \underset{\text{Forsterita}}{2MgO{\cdot}SiO_2}$$

Estos superrefractarios tienen como ventajas un alto punto de fusión, el no sufrir transformaciones durante el calentamiento y una estabilidad de volumen, no superada, a altas temperaturas. No se necesita calcinar en su preparación. El uso más importante de la forsterita está en las superestructuras y verificadores de tanque de vidrio, puesto que su alta resistencia química a los fundentes empleados, así como su buena resistencia a las altas temperaturas, aumentan la producción total de tanques. Estos refractarios también encuentran muchas otras aplicaciones industriales, por ejemplo en las paredes terminales de los hornos de hogar abierto y en los de refinación de cobre.

Ladrillos aislantes. Los ladrillos aislantes son de dos tipos: los usados para apoyar ladrillos refractarios, y los que se usan en lugar de los ladrillos refractarios regulares. La mayoría de los ladrillos usados para apoyo se hacen de tierra de diatomáceas, naturalmente porosa, y los del segundo tipo, usualmente llamados refractarios de peso ligero, son de composición similar a los ladrillos pesados, y deben su poder aislante al método de manufactura. Por ejemplo, el corcho de desecho se muele y se tamiza; luego se mezcla con arcilla refractaria, se moldea y se cuece. En el horno, el corcho se quema dejando un ladrillo ligero, sumamente poroso. Estos refractarios de peso ligero pueden usarse con seguridadd para temperaturas de entre 1350 y 1600°C, mientras que los ladrillos de tierra de diatomáceas no son adecuados arriba de 1100°C en condiciones ordinarias.

Carburo de silicio. Los superrefractarios son notables por su resistencia química y por su habilidad para soportar cambios bruscos de temperatura. En su manufactura, el material crudo del horno de carburo de silicio (Cap. 15) se muele, y se le añade menos de 10% de adhesivo cerámico. Este último puede ser arcilla o el mismo carburo de silicio finamente dividido. Estos ladrillos son extremadamente refractarios poseen alta conductividad térmica, baja expansión y alta resistencia a la abrasión y al astillamiento. Son fuertes, desde el punto de vista mecánico, y soportan cargas en hornos a temperaturas hasta de 1400°C. Estos refractarios se usan sobre todo en muflas, debido a su conductividad térmica. Su habilidad para absorber y liberar calor rápidamente, y su resistencia al astillamiento bajo repetidos cambios de temperaturas, los hace deseables para los recuperadores. Están reemplazando a los productos de carbón y de aluminosilicatos en los altos hornos para la fabricación de hierro por su estabilidad bajo condiciones reductoras y por su buena resistencia a los álcalis, además de sus excelentes propiedades de transferencia de calor.[14] También se usan para toberas de cohetes, tubos de hornos y de calentadores radiantes, y en cámaras de combustión para máquinas de turbina de gas con base cerámica.

Refractarios de alúmina cristalina o de silicatos de aluminio. La investigación ha revelado que la mulita y el corundo tienen alta resistencia a la escoria y se mantienen en estado cristalino a temperaturas de 1600°C y más (véase Fig. 9.2 para el diagrama de fases). Los hornos de alta temperatura producen ahora ladrillos de alúmina que se asemejan mucho al corundo puro en propiedades, y ladrillos de mulita hechos de cianita india calcinada, con el antiguo adhesivo de arcilla reemplazado por un adhesivo de mulita consistente en cristales entrelazados. Estos refractarios se usan cuando hay mucha formación de escoria.

Refractarios electrovaciados o Corhart. Muchos tipos de refractarios adheridos se hacen de mulita fundida eléctricamente. Se fabrican introduciendo una mezcla de arcillas diaspóricas de alto contenido de alúmina (para dar una relación de $3Al_2O_3/2SiO_2$), en la parte superior de un horno eléctrico. Si es necesario, los materiales se ajustan para dar la relación de la mulita estable, de $3Al_2O/2SiO_2$. El silicato de aluminio fundido a 1800°C es extraído del horno a intervalos y colocado en moldes hechos con placas de arena. Los moldes que contienen estos bloques son recocidos durante unos 6 a 10 días, antes de que los bloques puedan usarse. El refractario obtenido mediante este proceso tiene un cuerpo vítreo, no poroso, que muestra un coeficiente lineal de expansión de más o menos la mitad del de un buen ladrillo refractario. Los bloques no pueden ser cortados ni puede dárseles forma, pero pueden molerse con ruedas de alundo; sin embargo, la habilidad para vaciarlos ha progresado con rapidez, y ahora ya se tienen disponibles en muchos tamaños y en formas complicadas. Este electrovaciado tiene sólo un 0.5% de huecos, en contraste con el usual 17 a 29% de los bloques de arcilla refractaria. Los refractarios vaciados se emplean en los hornos de vidrio, en los recubrimientos de las zonas calientes de los hornos rotatorios, en los hornos de calderas modernas expuestos a trabajo pesado, y en equipo metalúrgico, como

[14] Cole, Refel: A "Hot" Material in High-Temperature Ceramics, *Ceram. Ind.* **116** (3) 38 (1981).

hornos de forjar. Estos refractarios tienen las ventajas de una larga vida y un mínimo desgaste, lo que debe balancearse contra su mayor costo inicial. Ya existe una variedad más nueva y superior de refractarios vaciados fundidos, que contienen entre 85 y 95% de alúmina. En este caso, el contenido de vidrio intersticial se ha reducido mucho, junto con los huecos inducidos durante el proceso usual de vaciado.

Refractarios de óxido puro. La industria de los refractarios se enfrenta constantemente con la demanda creciente de productos que puedan soportar temperaturas más altas y condiciones de operación más duras. Para cumplir con estos requisitos, se ha desarrollado un grupo de refractarios especiales, de óxido puro. Sus cualidades superiores se basan, sobre todo, en la libertad que tienen respecto a los fundentes. Los óxidos refractarios de interés, en orden de costo creciente por unidad de volumen, incluyen la alúmina, magnesia, zirconia, berila y óxido de torio. Todos han sido desarrollados comercialmente para productos refractarios ligeros. Los tres primeros tienen ciertas propiedades en común: 1) son de gran pureza (con un mínimo de 97% de alúmina, magnesia o zircona estabilizada) y 2) están compuestos principalmente de granos fundidos eléctricamente. La berila no se usa comercialmente para trabajo pesado debido a su alto costo y a su volatilización por arriba de los 1650°C en presencia de vapor de agua. El óxido de torio tiene varias desventajas, en particular porque su radiactividad lo coloca bajo el control de la Comisión de Energía Atómica.

De estos refractarios de óxido puro,[15] el material que tiene mayor aplicación es la *alúmina sintetizada*. Se usa con buen éxito a temperaturas hasta de 1780°C. La *magnesia* es un refractario básico y se reduce fácilmente a altas temperaturas. Sus aplicaciones se limitan a atmósferas oxidantes, a temperaturas no mayores que 2200°C. Como la zircona pura sufre un *cambio cristalino, de la forma monoclínica a la tetragonal*, a alrededor de 980°C, acompañada por un cambio drástico en volumen durante la inversión es necesario estabilizar la estructura cristalina a la forma cúbica, que no sufre inversión. Esto se logra añadiendo ciertos óxidos metálicos (en particular CaO y MgO). Ahora ya resultan comerciales temperaturas del orden de 2550° hasta 2600°C, con la zircona fundida, estabilizada. Su único uso actual a gran escala es como accesorio en hornos para la calcinación de resistores de titanato de bario, pero parece probable que en el futuro tenga un uso considerable.

PRODUCTOS CERÁMICOS ESPECIALIZADOS[16]

COMPUESTOS CERÁMICOS. Las estructuras metálicas, de panales o de correas, impregnadas con una fase cerámica, deben su resistencia a los metales de aleaciones

[15] La alúmina es un producto químico muy flexible y se usa en sus varias formas y purezas de la manera siguiente: 1) como materia prima para aluminio metálico; 2) como "alúmina impura fundida", cuando se funde la bauxita; 3) como "alúmina pura fundida", cuando se funde alúmina pura secada; 4) como Al_2O_3 de un solo cristal, o zafiro (Cap. 15); 5) como alúmina sinterizada, cuando los granos están unidos por fundido superficial incipiente o sinterizado.

[16] Lachman, Bagley, and Lewis, Thermal Expansion of Extruded Cordierite Ceramics, *Amer. Ceramic Soc. Bull.* **60** (2) 202 (1981). Leiser, Smith, and Goldsmith, Developments in Fibrous Refractory Composite Insulation, *Amer. Ceram. Soc. Bull.* **610** (11) 1201 (1981);

ricas y a las buenas propiedades térmicas de las espumas cerámicas. Los límites de temperatura de estos materiales enlazados son extremadamente altos; se emplean para accesorios aeroespaciales como los escudos para el calor, las toberas de los cohetes y las cámaras de chorro de ariete. Los cermets constituyen uno de los grupos de materiales compuestos consistentes en una mezcla íntima de componentes cerámicos y metálicos, usualmente en forma de polvo. Éstos son compactados y sinterizados para obtener ciertas propiedades físicas que no se encuentran aisladamente en ninguno de los componentes; por ejemplo, se usan en revestimientos para frenos y para los embragues debido a los mayores pesos y más altas velocidades implicadas y también a los cojinetes no lubricantes en el intervalo de temperatura entre 370° y 815°C.

Los compuestos de cerámica-metal, enlazados por reacción, se forman por una reacción química que enlaza a los dos materiales cuando se calienta por debajo del punto de fusión de cualquiera de ellos. La cerámica actúa como catalizador, causando corrosión del metal hasta formar un óxido metálico. A medida que se forma el óxido metálico, sus cristales crecen dentro de la estructura cristalina de la cerámica. El enlace es extremadamente fuerte y permanente y se forma con rapidez, aunque para tener la fuerza óptima, por lo general, los dos materiales se mantienen calientes durante varias horas mientras se afianzan. Este enlace puede presentarse entre todos los metales y la mayoría de los productos cerámicos, pero los enlaces más fuertes se forman entre los metales nobles (como el platino, el oro y la plata) y los materiales cerámicos de óxido como alumina, magnesia, sílice, zircona y berila. Se han sugerido diversas aplicaciones para estos materiales, como diafragmas cerámicos recubiertos de oro para virutas semiconductoras, acero recubierto de zircona para usos en que se requiera resistencia a la corrosión, y para producir coronas dentales de oro recubiertas de cerámica. El proceso también funciona bien con piedras preciosas, permitiendo un enlace permanente entre la montadura de oro y la piedra.

Varios materiales pueden ser soplados o estirados para formar fibras que son especialmente útiles para el aislamiento en altas temperaturas. Se ha producido un compuesto de fibra de microcuarzo soplado (de diámetro entre 1 y 3 μm) y fibra estirada de alúmino-silicato de 0.31 cm de largo (de diámetro entre 1 y 11μm), que no requiere agente addhesivo. El uso de capas o módulos de fibras cerámicas para el aislamiento en el tratamiento por calor para el porcelanizado de los hornos y en las calderas de los hornos cerámicos, ha resultado en ahorros de combustible hasta del 50%.

PRODUCTOS CERÁMICOS FERROELÉCTRICOS Y FERROMAGNÉTICOS. El tipo más común de productos cerámicos dentro de esta clase es el de titanato de bario ($BaTiO_3$). La titania y sus compuestos muestran propiedades poco usuales, de utilidad en aplicaciones eléctricas, entre las cuales la más importante se relaciona con la alta capacidad a varias frecuencias. El racionamiento de mica durante la Segunda Guerra Mundial dio ímpetu al desarrollo de los condensadores sintéticos. Los procedimientos usados en la fabricación de la titania y de los cuerpos de titanato son de carácter cerámico. Los

Allen and Smith, Energy Savings in Furnaces Using Ceramic Fiber Modules, *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, p. 232, March–April 1981. Reactions Bonding Is Ready to Go to Work, *Chem. Week* **132** (7) 21 (1983).

materiales cerámicos ferromagnéticos han sido responsables de algunos importantes avances en el diseño de equipo electrónico; se usan en televisores, computadoras, interruptores magnéticos, transformadores de banda ancha, grabadoras y dispositivos de memoria.

PRODUCTOS CERÁMICOS RICOS EN ALÚMINA. Éstos son materiales mecánicamente resistentes, densos, a diferencia de los refractarios, que usualmente son porosos. La mayor parte de los productos cerámicos ricos en alúmina se usan para aprovechar su resistencia al desgaste y a la corrosión, y su estabilidad dimensional, más que por su capacidad para resistir altas temperaturas. La riqueza en alúmina denota 85% o más, en peso, de Al_2O_3. Entre sus usos están los recubrimientos de conductos y toboganes de minas, aisladores para precipitadores electrostáticos, válvulas de respiradores y componentes de máquinas de precisión.

ESMALTE VÍTREO[17]

El esmalte vítreo o de porcelana es una mezcla cerámica que contiene una gran proporción de fundentes, aplicados en frío y fundidos al metal a calor rojo moderado. Se lleva a cabo una vitrificación completa. La aplicación de esmalte al oro, plata y cobre, es algo que se remonta a los antiguos. Valorado como un material de gran belleza en el campo del arte decorativo, el esmalte se ha vuelto de uso comercial general debido a que da un producto de gran durabilidad y de gran aplicación; es fácil de limpiar y resiste la corrosión. Sus usos corrientes están en los dispositivos de plomería, utensilios de cocina, equipos industriales y acero esmaltado con vidrio para usos químicos. El mercado de los aparatos domésticos ha disminuido por el uso moderno de los recubrimientos orgánicos cocidos encima del dispositivo, pero se han desarrollado nuevos mercados en el alumbrado electroluminiscente y en la industria automotriz. En esta última, existe un mercado multimillonario para la frita en la producción de tubos de esape y de mofles; se usa alrededor de 0.5 kg de frita para cada mofle y 0.4 kg para cada tubo de escape.

MATERIAS PRIMAS. Éstas deben tener no sólo alta pureza, sino también finura, composición mineral adecuada, foma adecuada de grano y otras características físicas, dependiendo del esmalte específico. Las materias primas usadas en la industria de los esmaltes puede dividirse en seis grupos diferentes: refractarios, fundentes, opacificadores, colores, agentes de flotación y electrólitos. Entre los *refractarios* se hallan materiales como el cuarzo, el feldespato y la arcilla, los que contribuyen a la parte ácida de la fusión y dan cuerpo al vidrio. Entre los *fundentes* están productos como el bórax, el carbonato de sodio, la criolita y el espatoflúor, que tienen carácter básico y reaccionan con los refractarios ácidos para formar el vidrio. Tienden a reducir la temperatura de fusión de los esmaltes. Los *opacificadores* son compuestos que se añaden al vidrio para

[17]Rogers, The Future of Porcelain Enameling, *Ceram. Ind.* **116** (2) 49 (1981); Faust, Evele, and Smith, Analysis of Two Coat/One Fire Powder Adherence, *Ceram. Eng. Sci. Proc.* p 256, March–April 1981.

darle la apariencia blanca opaca tan característica de los esmaltes vítreos. Son de dos tipos principales: opacificadores insolubles (bióxido de titanio, óxido de estaño y óxido de zirconio) y opacificadores de desvitrificación (criolita y espatoflúor). En 1945 se desarrollaron comercialmente los esmaltes opacificados por dióxido de titanio, y han ganado aceptación general en la industria por su alta opacidad y buena resistencia a los ácidos. Su ventaja principal consiste en que pueden ser aplicados en forma más tenue que los mejores opacificadores previos y, por lo tanto son más resistentes al desportillado, siendo también más tersos y de mayor reflectancia. Los opacificadores de desvitrificación actúan también como fundentes, haciendo que el esmalte sea más fusible. Los materiales de *color* pueden ser óxidos, elementos, sales o fritas, y pueden actuar ya sea como refractarios o bien como fundentes. Los *agentes de flotación* como la arcilla y las gomas se eligen para suspender el esmalte en agua. Se requiere una arcilla plástica pura. Para peptizar la arcilla y suspender adecuadamente el esmalte se añaden *electrólitos* como bórax, carbonato de sodio, sulfato de magnesio y carbonato de magnesio.

PRODUCCIÓN DE LA FRITA. La preparación del vidrio de esmalte, o frita, es similar a las primeras etapas de la manufactura del vidrio ordinario. Se mezclan las materias primas en las proporciones adecuadas y se cargan en un horno de fusión mantenido a cerca de 1370°C, durante 1 a 3 horas. Después de que la carga se ha fundido de manera uniforme, se la pasa del horno a un tanque de templado con agua fría, despedazando la mezcla en millones de piezas deleznables. Este material se llama frita. El esmalte se hace normalmente en un proceso húmedo moliendo los ingredientes, principalmente una mezcla de frita y de arcilla, esta última como una ayuda para suspensión, en un molino de bolas, y luego haciéndolos pasar por un tamiz de 200 mallas.

Un paso importante en la simplificación del proceso ha sido el desarrollo de la aplicación de polvo electrostático, rociándolo. El polvo se consigue ya listo para usarse, eliminando así la necesidad de molerlo en la planta. Esta tecnología también ahorra la energía usada para eliminar el agua en el proceso húmedo convencional.

PREPARACIÓN DE PARTES METÁLICAS. El éxito del esmaltado depende de la naturaleza y uniformidad de la base metálica en la que se aplica el esmalte, y de la obtención de un paralelismo entre los coeficientes de expansión del esmalte y el metal. En la industria del esmaltado del hierro fundido, los vaciados se hacen con frecuencia en la misma fábrica en la que se esmaltan. Los esmaltadores de láminas metálicas, por lo general compran láminas que cumplen con una especificación definida. Antes de aplicar el esmalte líquido (suspensión en agua) al metal, la superficie debe estar perfectamente limpia, libre de toda materia extraña, de modo que el recubrimiento de esmalte se adhiera bien al metal sin que el mismo se vea afectado. La lámina metálica se limpia por lavado ácido en ácido clorhídrico o sulfúrico diluido, a 60°C después de que el hierro ha sido templado.

La aplicación de polvo ha traído consigo la preparación del metal sin lavado ácido. Sólo se necesita limpiar el metal base para que el recubrimiento con polvo sea satisfactorio. También se están haciendo esfuerzos para perfeccionar un proceso húmedo sin lavado ácido.[18] La disposición del ácido de desecho se ha vuelto muy costosa de-

[18]Carter and Sinkovic, No-Pickle Wet Process Passes Experimental Tests, *Ceram. Ind.* **117** (3) 41 (1981); Wright, A Look Ahead, The P/E Plant of 1990, *Ceram. Ind.* **116** (6) 42 (1981).

bido a las modernas preocupaciones y reglamentaciones ambientales. El desarrollo de procesos sin lavado ácido para la preparación del metal beneficiará tanto al productor como al público.

APLICACIÓN DEL ESMALTE. Los recubrimientos de las láminas de hierro generalmente se aplican por inmersión o por aspersión ya que el objeto se recubre por lo común por todos lados. La aspersión difiere del escurrido en que la capa de esmalte es más gruesa. Un tercer método es el rociado. El tratamiento del hierro fundido es muy semejante al del hierro en láminas. El esmalte se seca por aire, y los colores se le pintan con brocha y se estarcen. Por lo general, en los productos de primera calidad se aplican dos capas de esmalte.

En el proceso del polvo, el acero se recubre por rociado electrostático. Este proceso está evolucionando hacia un sistema de dos capas y una cocción, consistente en una capa fina de polvo como base y una capa de polvo como cubierta. Ambas capas se curan de inmediato en un solo fuego. Esto da un producto de calidad a un costo mucho menor que el del proceso convencional.

HORNEADO. Todos los esmaltes deben hornearse sobre el artículo para fundirlos hasta dar una capa tersa, continua y vítrea. Los requisitos para el horneado de un buen esmalte son 1) temperatura adecuada, entre 750 y 800°C; 2) tiempo, de 1 a 15 minutos; 3) soporte adecuado del artículo; 4) calentamiento y enfriamiento del artículo, uniformes, y 5) una atmósfera libre de polvo. Los recubrimientos actuales de esmalte son, en promedio, de unos 0.165 mm, comparados con los de hace unos cuantos años, de 0.66 mm. Hay un número creciente de productos que se están fabricando con una sola capa, menos sujetos al desportillado, debido al uso de mejores opacificadores. El equipo especial revestido de esmalte o de vidrio, que tanto se usa en las plantas químicas, se prueba por medio de probadores eléctricos de alta frecuencia para excluir defectos que sólo son detectables por este método, pero eso, durante el uso, ofrecería un camino para la penetración corrosiva.

HORNOS[19]

La vitrificación de los productos cerámicos y su deshidratación previa por conversiones químicas, su oxidación y calcinación, se llevan a cabo en hornos que pueden ser operados en forma periódica o continua. Todas las instalaciones más nuevas tienen hornos continuos de túnel, que presentan muchas ventajas sobre los hornos intermitentes, como menores costos laborales, mayor eficiencia de combustible, ciclo de tiempo de procesamiento más cortos y mejor control de la operación. Los combustibles más económicos son el gas, el carbón y el petróleo, por lo que son los más usados para la cocción; en algunos casos se usa la electricidad.

HORNOS CONTINUOS. Los hornos más importantes son los *hornos de túnel* de carro continuo, usados para la cocción de ladrillos, tejas, porcelana, vajillas de mesa y

[19]Norton, op. cit., pp. 206, 210, 218, donde se tabula el consumo de combustible para hornos.

artículos refractarios. Existen dos tipos generales de estos hornos: los de fuego directo, en los que los gases de combustión pasan directamente entre los artículos, y los de tipo indirecto (de mufla), en los que no se permite que los productos de combustión entren en contacto con los artículos. Éstos se cargan directamente sobre unos carros abiertos o se encierran en gacetas para mantenerlos limpios. Los carros pasan a tráves del túnel a contracorriente con los gases de combustión provenientes de la zona de fuego alto. Los artículos pueden cargarse sobre los rodillos en un *horno de hogar con rodillos*, en vez de ponerlos en carros que se desplacen a tráves del horno. El sistema transportador consiste en una banda continua de rodillos de carburo de silicio. Este tipo de horno es particularmente adecuado para la producción de partes electrónicas que deben cumplir con especificaciones exactas. Los *hornos continuos de cámara* consisten en una serie de cámaras conectadas. El calor de una cámara pasa a la otra, a contracorriente de los artículos. Debido a que las cámaras son encendidas en sucesión, la operación es continua. Siempre hay una cámara enfriándose, otra cociendo y otra calentándose por el calor de desecho de las otras dos cámaras. Este tipo de horno se usa para cocer ladrillos y tejas.

HORNOS PERIÓDICOS. Éstos no son tan eficientes, en cuanto a combustibles, como los hornos continuos, pero son más flexibles.

Los *hornos de tiro descendente*, que son de forma redonda o de forma rectangular, se usan para cocer ladrillos de fachada, tubos de albañal, loza de gres, tejas y ladrillos comunes. En éstos, el calor se eleva desde la temperatura ambiente hasta la temperatura de acabado para cada operación de cocción. El horno es "preparado" (llenado con los artículos que se van a cocer), se comienza el calentamiento y la temperatura se eleva a una velocidad definida hasta alcanzar la temperatura de cocción. El horno de tipo descendente se llama así porque los productos de combustión van bajando al pasar sobre los artículos colocados en el horno. El *horno de tiro ascendente* se ha usado más para cocer productos de alfarería, pero está siendo reemplazado rápidamente por los hornos de túnel. Los ladrillos comunes se cuecen en hornos de retención de calor por enlucido de barro, que en realidad son variaciones del horno de tiro ascendente. El horno mismo se construye con ladrillos sin secar, y las paredes exteriores son embadurnadas o "embarradas", con arcilla.

REFERENCIAS SELECTAS

Advances in Ceramics, vols. 1–3, The American Ceramic Society, Columbus, Ohio, 1981.
Ceramic Data Book, Cahner, Boston, Mass., 1977.
Conrad, J. W.: *Contemporary Ceramic Formulas*, Macmillan, New York, 1980.
Frechette, V. D., L. D. Pye, and J. S. Reed: *Ceramic Engineering and Science, Emerging Priorities, Materials Science Research*, vol. 8, Plenum, New York, 1974.
Grimshaw, R. W.: *The Chemistry and Physics of Clays*, 4th ed., Wiley, New York, 1971.
Hare, T. M. and H. Palmour III, in G. Y. Onoda and L. L. Hench (eds.): *Processing of Ceramics Before Firing*, Wiley, New York, 1978.
Hemeny, J. and R. C. Bradt: "Thermal Shock of Refractories" in D. P. H. Hasselman and R. A. Heller (eds.): *Thermal Stresses in Severe Thermal Environments*, Plenum, New York, 1980.
Kingery, W. D., D. H. Brown, and D. R. Williams: *Introduction to Ceramics*, 2d ed., Wiley, New York, 1976.

Minerals Year Book, U.S. Dept. of the Interior.
Norton, F. H.: *Elements of Ceramics*, 2d ed., Addison-Wesley, Reading, Mass., 1974.
Norton, F. H.: *Fine Ceramics*, McGraw-Hill, New York, 1970.
Norton, F. H.: *Refractories*, 4th ed., McGraw-Hill, New York, 1968.
Palmour, H., III, R. F. Davis, and T. M. Hare: *Processing of Crystalline Ceramics, Materials Science Research*, vol. 11, Plenum, New York, 1976.
Phase Diagrams for Ceramists, compiled by National Bureau of Standards, The American Ceramic Society, Columbus, Ohio, vol. 1, 1964, vol. 2, 1969, vol. 3, 1975, vol. 4, 1981.
Popper, P. (ed.): *Special Ceramics*, Proc. 6th Symp. Spec. Ceram. Brit. Ceram. Res. Assoc., 1974.
Proceedings of the 5th Annual Conference on Composites and Advanced Ceramic Materials, Jan. 1981, published in *Ceram. Eng. Sci. Proc.* July–August 1981.
Tsai, S. W. and H. T. Hahn: *Introduction to Composite Materials*, Technomic Publishing, Westport, Conn., 1981.
Worrall, W. E.: *Clays and Ceramic Base Materials*, Halsted, New York, 1975.

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS
BIBLIOTECA
CIUDAD UNIVERSITARIA

Capítulo 10

Cementos portland, compuestos de calcio y de magnesio

El aprovechamiento de la piedra caliza y de los cementos en la industria ha proporcionado importantes empresas a los químicos y a los ingenieros desde los primeros años cuando se comenzaron a usar los morteros de cal y los cementos naturales. En la actualidad, basta sólo mencionar las paredes, las trabes de concreto reforzado, los túneles, las presas y las carreteras, para advertir cuán dependiente de tales productos se encuentra la civilización hoy en día. Lo conveniente, lo barato, la adaptabilidad, la resistencia y durabilidad de los productos de cemento, han sido la base de las aplicaciones enumeradas.

CEMENTOS PORTLAND

A pesar de los modernos edificios y carreteras de concreto que nos rodean por todas partes, ha sido difícil notar el tremendo crecimiento de la industria del cemento ocurrido durante el siglo pasado. Los seres humanos habían descubierto desde hacía mucho tiempo, la existencia de ciertas rocas naturales que, por simple calcinación, daban un producto que se endurecía al agregarle agua, sin embargo, el verdadero avance no tuvo lugar sino hasta que los estudios fisicoquímicos y la ingeniería química sentaron las bases para las modernas y eficientes plantas que trabajan en condiciones muy controladas con una gran diversidad de materias primas.

HISTORIA. El empleo del cemento se remonta a la antigüedad, y el hombre solamente puede especular sobre su descubrimiento.[1] Los egipcios usaron el cemento para construir sus pirámides. Los griegos y los romanos empleaban como cemento la toba volcánica mezclada con cal, y algunas de sus estructuras permanecen todavía en pie. En 1824, el inglés Joseph Aspdin, patentó un cemento artificial, elaborado por medio de la calcinación de una piedra caliza arcillosa. A tal producto lo llamó "portland"; porque el

[1]ECT, 3d ed., vol. 5, 1979, pp. 163-192 (excelente resumen); Skalny and Daugherty, Everything You Always Wanted to Know About Portland Cement, *CHEMTECH* 2 (1) 38 (1972).

concreto elaborado con ese cemento se parecía a una famosa piedra de construcción encontrada en la Isla de Portland, cerca de Inglaterra. Éste fue el principio de la industria del cemento portland tal como lo conocemos hoy. La escoria dura como resultante de la calcinación de la mezcla de arcilla y piedra caliza o materiales semejantes, se conoce con el nombre de cemento portland, para diferenciarlo del cemento natural, o puzolana y de otros cementos. Concreto y cemento no son términos sinónimos. El concreto es piedra artificial hecha de la mezcla, cuidadosamente controlada de cemento, agua y agregado fino y grueso (por lo general, arena y roca gruesa).

USOS Y ECONOMÍA. Antes de 1900, el concreto se empleaba relativamente poco en este país, debido a que la manufactura del cemento portland era un proceso costoso. Gracias a la invención de la maquinaria ahorradora de mano de obra, el cemento es ahora de bajo costo y se utiliza en la construcción de casas, edificios públicos, caminos, plantas industriales, presas, puentes y muchas otras estructuras. En la tabla 10.1 se muestra el gran volumen de la industria del cemento. En 1980 había en Estados Unidos 142 plantas productoras de cemento portland. Resulta interesante ya que las 10 plantas más grandes producían 48% del total, y las 20 plantas más grandes producían 72%.

TIPOS DE CEMENTOS PORTLAND. El cemento portland ha sido definido como[2] "el producto obtenido por la pulverización de la escoria consistente, esencialmente de silicatos hidráulicos de calcio que, por lo general, contienen una o más formas de sulfato de calcio como adición interna de molienda." Los silicatos hidráulicos de calcio poseen la propiedad de endurecerse sin secarse o por reacción con el bióxido de carbono atmosférico, diferenciándose así de otros adhesivos inorgánicos, como es el yeso blanco.

[2]ASTM Specification 150-81.

Tabla 10.1 Embarques de cemento portland por tipos, en 1981 (en miles de toneladas métricas y miles de dólares)

	Cantidad	Valor	Valor promedio por tonelada métrica
Uso general y moderado (Tipos I y II)	56 852	192 940	56.16
Alta resistencia rápida (Tipo III)	2 333	135 214	57.94
Resistente al sulfato (Tipo V)	182	12 635	69.49
Pozo petrolero	2 974	203 990	68.58
Blanco	302	42 721	141.56
Escoria de portland y puzolana	621	38 159	61.51
Expansivo	50	3 648	72.97
Diversos*	524	36 376	69.47
Total o promedio	63 838	665 711	57.43

*Incluye el cemento a prueba de agua y el de bajo calor (Tipo IV)

FUENTE: *Minerals Yearbook 1981*, vol. 1, Dept. of the Interior, 1982, p. 194

Las reacciones implicadas en el endurecimiento del cemento son la hidratación y la hidrólisis. En Estados Unidos se conocen cinco tipos de cemento portland (Tabla 10.2).

Tipo I. Los cementos portland *regulares* son los productos acostumbrados en la construcción general. Existen otros tipos de cemento portland, como es el blanco, que contiene menos óxido férrico, el cemento de perforación, el cemento de secado rápido y otros para empleos especiales.

Tipo II. Los cementos portland *que fraguan a un calor moderado y los resistentes al sulfato* se emplean donde se requiere calor moderado de hidratación o para construcción en general con concreto expuesto a la acción moderada de los sulfatos. El calor generado de estos cementos no debe exceder de 295 y 335 J/g después de 7 y 28 días, respectivamente.

Tipo III. Los cementos de *alta resistencia rápida* (ARR) se elaboran de materias primas con una relación cal-a-sílice mayor que la del cemento del tipo I y más finamente molidas que éste. Contienen mayor proporción de silicato tricálcico (C_3S) que los cementos portland regulares. Esto, con una molienda más fina, causa endurecimiento más rápido y una evolución de calor más veloz. Las carreteras construidas con

Tabla 10.2 Especificaciones químicas para los cementos portland

Constituyente	Regular, Tipo I	De calor de endurecimiento moderado, Tipo II	De alta resistencia rápida, Tipo III	De bajo calor de hidratación, Tipo IV	Resistente al sulfato, Tipo V
Dióxido de silicio (SiO_2), % mín.	—	20.0			
Óxido de aluminio, (Al_2O_3), % máx.	—	6.0	—	—	*
Óxido férrico (Fe_2O_3), % máx.	—	6.0	—	6.5	*
Óxido de magnesio (MgO), % máx.	5.0	6.0	6.0	6.0	6.0
Trióxido de azufre (SO_3), % máx.					
Cuando $3CaO{\cdot}Al_2O_3$ es de 8% o menos	2.5	3.0	3.5	2.3	2.3
Cuando $3CaO{\cdot}Al_2O_3$ es de más de 8%	3.0	—	4.5		
Pérdida en la ignición, % máx	3.0	3.0	3.0	2.5	3.0
Residuo insoluble, % máx.	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
Silicato tricálcico ($3CaO{\cdot}SiO_2$), % máx.	—	—	—	35	
Silicato dicálcico ($2CaO{\cdot}SiO_2$), % mín.	—	—	—	40	
Aluminato tricálcico ($3CaO{\cdot}Al_2O_3$), %	—	8	15	7	5

*El aluminato tricálcico no debe exceder 5% y el aluminoferrito tetracálcico ($4CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}Fe_2O_3$) más dos veces la cantidad de aluminato tricálcico, no debe exceder 20%.

FUENTE: Designación ASTM C 150-80.

cemento ARR pueden ser puestas en servicio antes que las carreteras construidas con cemento regular.

Tipo IV. Los cementos portland de *bajo calor* contienen un porcentaje menor de C_3S y de aluminato tricálcico (C_3A), lo cual disminuye la evolución de calor. Consecuentemente, el porcentaje de aluminoferrito tetracálcico (C_4AF) aumenta debido a la adición de Fe_2O_3 para reducir la cantidad de C_3A (Tabla 10.4). En realidad, el calor desprendido no debería exceder de 250 y 295 J/g después de 7 y 28 días, respectivamente, y es de 15 a 35% inferior al calor de hidratación de los cementos regulares o los ARR.

Tipo V. Los cementos portland *resistentes al sulfato* comprenden los que por su composición o por su procesamiento resisten a los sulfatos mejor que los otros cuatro tipos. El tipo V se utiliza cuando se requiere de alta resistencia al sulfato. Estos cementos son más bajos en C_3A que los cementos comunes. En consecuencia, el contenido de C_4AF es más alto. aluminoferrito tetracálcico

Arrastre de aire. El empleo de agentes arrastradores de aire (cantidades mínimas de materiales resinosos, sebos y grasas) es importante. Estos agentes aumentan la resistencia del concreto endurecido a la incrustación causada por el congelamiento y descongelamiento alternados, así como al empleo de deshieladores (como el $CaCl_2$). Las especificaciones federales permiten la adición de un material arrastrador de aire a cada uno de los tres tipos, que se designan como IA, IIA y IIIA.

PROCEDIMIENTOS DE PRODUCCIÓN. Se necesitan dos tipos de materiales para la producción del cemento portland: uno rico en calcio (calcáreo), como la piedra caliza, greda, etc., y otro, rico en sílice (arcilloso) como es la arcilla. Al principio, se producía gran cantidad de cemento a partir de la piedra caliza arcillosa, conocida también como roca de cemento, encontrada en New Jersey en el distrito Lehig de Pennsylvania. En algunas plantas además de utilizar materiales naturales, se emplea la escoria de altos hornos y carbonato de calcio precipitado, obtenido como subproducto de las industrias del álcali y del sulfato de amonio sintético. A veces se emplea arena, bauxita de desecho y mineral de hierro en pequeñas cantidades para ajustar la composición de la mezcla. Se agrega yeso (entre 4 y 5%) a fin de regular el tiempo de fraguado del cemento.

Estas materias primas (Tabla 10.3) se muelen o pulverizan, se mezclan y calientan (se calcinan) en el horno rotatorio para formar la escoria (clinker) de cemento. En la tabla 10.4 se listan los compuestos predominantes formados durante la calcinación. En la industria del cemento se emplean las siguientes abreviaturas para los compuestos de la escoria:

$CaO = C$	$MgO = M$	$CO_2 = \bar{C}$
$SiO_2 = S$	$SO_3 = \bar{S}$	$H_2O = H$
$Al_2O_3 = A$	$Na_2O = N$	
$Fe_2O_3 = F$	$K_2O = K$	

Así, el $Ca_3SiO_5 (3CaO \cdot SiO_2) = C_3S$

Durante la calcinación se registran varias reacciones como la evaporación de agua, la evolución de dióxido de carbono y la reacción entre la cal y la arcilla (Tabla 10.5).

Tabla 10.3 Materias primas usadas en la producción del cemento portland en Estados Unidos (en miles de toneladas métricas)

Materias primas	1979	1980	1981
Calcáreas			
Piedra caliza (incluye aragonita, mármol, greda)	73 725	71 164	66 580
Roca de cemento (incluye marga)	28 167	22 717	24 204
Concha de ostión	3 089	3 080	2 809
Argiláceas			
Arcilla	6 378	5 654	5 219
Esquisto	3 809	3 811	3 317
Otras (incluye estaurolita, bauxita, impurezas de aluminio, piedra pómez y material volcánico)	329	284	193
Siliceas			
Arena	1 934	1 813	1 631
Arenisca	734	607	667
Ferrosas			
Mineral de hierro, piritas, costras y otro material que contenga hierro	966	1 068	1 040
Otras			
Yeso y anhidrita	3 931	3 508	3 272
Escoria de altos hornos	159	120	86
Ceniza fina	463	546	688
Otras	5	155	147
Total	124 050	114 529	109 654

FUENTE: *Minerals Yearbook 1981*, vol. 1, Dept. of the Interior, 1982, p. 183.

La mayoría de las citadas reacciones ocurren durante la fase sólida, pero cuando está por terminar el proceso, sucede la importante fusión. La formación de líquido comienza a los 1250°C y es probable que no ocurra ninguna formación apreciable de C_3S por debajo de esta temperatura. El C_3S es el constituyente principal del cemento, en cuanto a la producción de resistencia, y durante su formación, la cal libre presente se reduce a una pequeña cantidad. Entre el 20 y 30% de las reacciones se llevan a cabo en la fase fluida final.[3]

La escoria de cemento se fabrica mediante procesos secos, así como húmedos. En las dos formas se prefiere la *molienda en circuito cerrado* en lugar de la que se hace en *circuito abierto*, al preparar las materias primas, debido a que en la primera, pasan los finos y el material grueso se devuelve, mientras que en la segunda, la materia prima se muele continuamente hasta que su finura media alcanza el valor deseado (véase Fig. 10.2 para algunos circuitos de molienda). No obstante, Perry[4] presenta más detalles de los circuitos reales de molienda, con sus necesidades energéticas. El *proceso húmedo*, aunque es el original, frecuentemente es desplazado por el *proceso seco*, especialmente en las plantas nuevas, debido al ahorro de calor, al control exacto y al mezclado de la mixtura cruda que proporciona. Al terminar 1980, las plantas de proceso seco

[3] Lea, *The Chemistry of Cement and Concrete*, 3d ed., Edward Arnold, London, 1970.
[4] Perry, Cement, Lime, and Gypsum, pp. 8-50 to 8-52.

Tabla 10.4 Compuesto de la escoria

Fórmula	Nombre	Abreviatura
$2CaO \cdot SiO_2$	Silicato dicálcico	C_2S
$3CaO \cdot SiO_2$	Silicato tricálcico	C_3S
$3CaO \cdot Al_2O_3$	Aluminato tricálcico	C_3A
$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$	Aluminoferrito tetracálcico	C_4AF
MgO	Óxido de magnesio al estado libre	M

NOTA: Véase la tabla 10.7 para las cantidades en el cemento.

representaban el 45% de la capacidad total de producción de cemento,[5] pero utilizaban sólo 40.4% del consumo total de energía de la industria. Estos procesos se ilustran en el diagrama de flujo generalizado de la figura 10.1. En el proceso húmedo, el material sólido, después de ser triturado, se reduce a un fino estado de división en los molinos de tubos húmedos o en los molinos de bolas, y pasa en forma de lechada a través de los clasificadores de tazón o de cribas. La lechada se bombea hacia los tanques correctores, donde unos brazos rotatorios homogeneizan la mezcla y permiten que se hagan los últimos ajustes de composición. En algunas plantas, esta lechada se filtra en un filtro rotatorio continuo y se alimenta en el horno. El *proceso seco* es aplicable especialmente a la roca natural de cemento y a la mezcla de piedra caliza y arcilla, esquisto o pizarra. En este proceso, los materiales se pueden triturar en forma gruesa, y pasarlos luego a través de molinos giratorios y de martillos, se secan y clasifican según su tamaño, y después se muelen más finamente en molinos de tubos, seguidos por separa-

[5] *Energy Report of U.S. Portland Cement Industry*, Portland Cement Association, July, 1981.

Tabla 10.5 Reacciones durante la formación de la Escoria

Temperatura, °C	Reacción	Cambio de calor
100	Evaporación del agua libre	Endotérmica
500 y más	Evolución del agua combinada del arcilla	Endotérmica
900 y más	Cristalización de los productos amorfos de la deshidratación del arcilla	Exotérmica
900 y más	Evolución de dióxido de carbono del carbonato de calcio	Endotérmica
900 – 1200	Reacción principal entre la cal y la arcilla	Exotérmica
1250 – 1280	Comienzo de la formación de líquido	Endotérmica
1280 y más	Más formación de líquido y terminación de la formación de compuestos de cemento	Probablemente exotérmica al hacer el balance

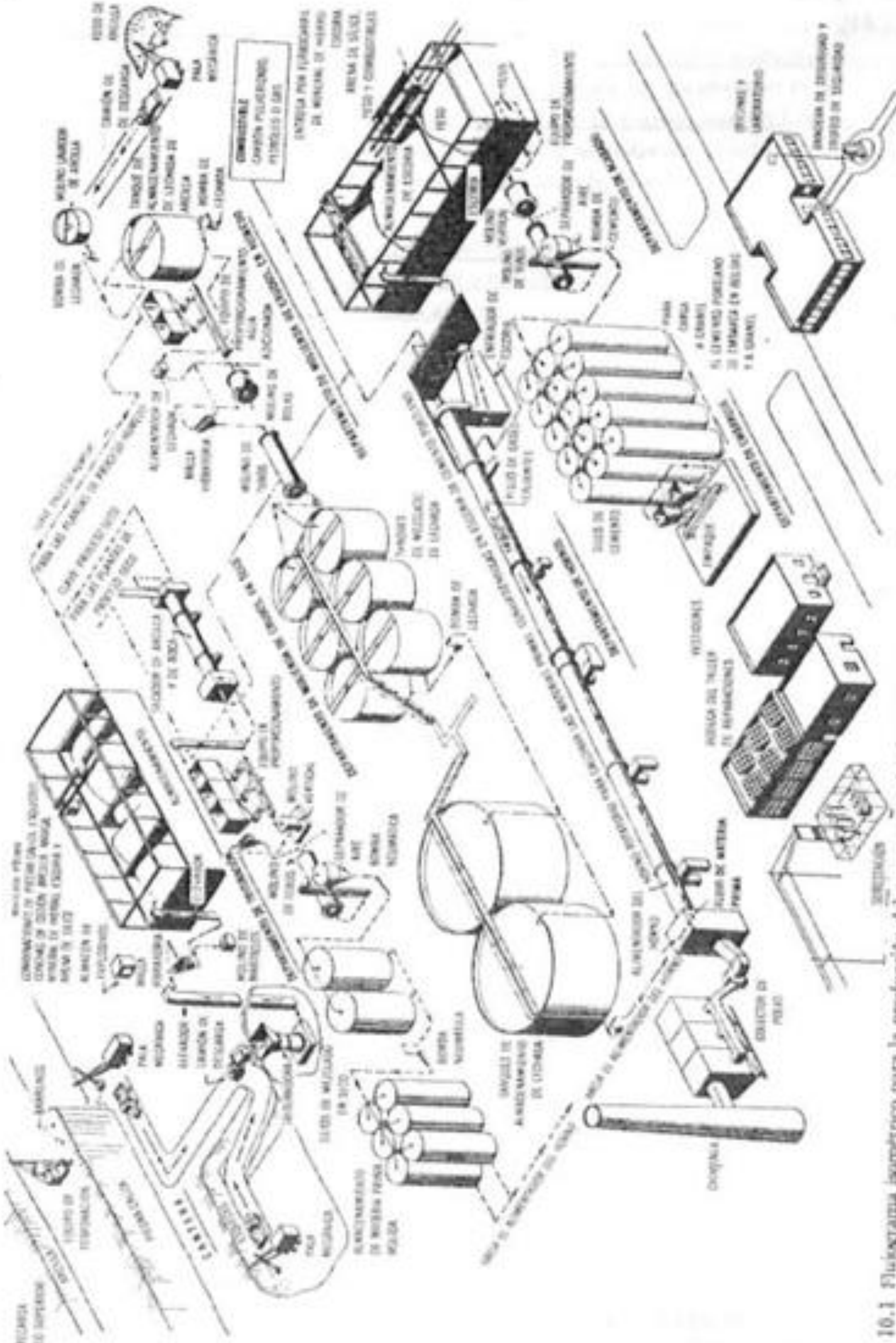


Fig. 10.1 Flujograma isométrico para la producción del cemento portland, por los procesos seco y húmedo. (*Portland Cement Assoc.*)

dores de aire. En la secuencia se incluye equipo proporcionador. Antes de entrar en el
horno se efectúa un mezclado completo mediante aire u otro método. Este material se-
co, pulverizado, se vierte directamente en los hornos rotatorios, donde tienen lugar las
reacciones químicas mencionadas. El calor se proporciona mediante la quema de
petróleo, gas o carbón pulverizado, usando aire precalentado en el enfriamiento de la
escoria. En años pasados se ha presentado la tendencia a alargar el horno rotatorio pa-
ra aumentar la eficiencia térmica. Los hornos para el proceso seco pueden ser muy
cortos, hasta de 45 m, pero en el proceso húmedo no es extraño encontrar hornos de 90
a 180 m. Es común que el diámetro interno esté entre 2.5 y 6 m. Los hornos se hacen
girar a una velocidad entre 1/2 y 2 rpm, según el tamaño. Los hornos están ligeramente
inclinados de modo que el material alimentado por la terminal superior viaje lenta-
mente hacia la terminal inferior, en donde está el calentamiento, lo que requiere entre
1 y 3 horas. Con el propósito de obtener mayor economía de calor, se retira parte del
agua de la lechada del proceso húmedo. En algunos de los métodos aplicados se
emplean filtros para lechada y espesadores Dorr. Actualmente se requiere que los hor-
nos cuenten con equipo eficiente para el control de la contaminación del aire, como
colectores de bolsa, o precipitadores electrostáticos.[6] A veces se emplean calderas de
calor residual a fin de conservar el calor, las cuales son especialmente económicas para
el cemento de proceso seco, ya que los gases de desecho del horno están más calientes
que los del proceso húmedo y pueden alcanzar hasta 800°C. En virtud de que el re-
cubrimiento del horno debe soportar abrasiones y ataques químicos a altas temperatu-
ras registradas en la zona de escoriación, resulta difícil la elección de un recubrimiento
refractario. Por tal motivo se usan mucho los ladrillos ricos en alúmina y en magnesia.
Ahora se emplean computadoras para mejorar el control del horno. El producto final
formado consiste en masas duras, granulares de un tamaño de 3 a 20 mm, llamado *es-
coria*. Esta escoria se descarga del horno rotatorio para meterla en enfriadores ac-
cionados por medio de aire, en los que baja rápidamente su temperatura hasta aproxi-
madamente 100 o 200°C. En forma simultánea, estos enfriadores precalientan el aire
de combustión. La pulverización, seguida de una molienda fina en los molinos de tu-
bos y bolas, y el empacado automático, completa el proceso. Durante la molienda fina
se agregan retardadores de fraguado, como yeso, argamasa o lignosulfonato de calcio,
así como los agentes arrastradores de aire, dispersantes y agentes a prueba de agua. La
escoria se muele en seco por medio de varios circuitos, tal como se ilustra en la figura
10.2 y en Perry.

Todo el proceso del cemento se puede vigilar por medio de las máquinas de rayos X
conectadas a calculadoras programables a fin de muestrear constantemente el produc-
to y luego ajustar la alimentación del molino de crudo en forma automática, para ob-
tener el producto deseado.[7] La industria del cemento ocupa en la nación el sexto lugar
por su tamaño y en cuanto a utilización de energía. En 1980, la producción de 61.75
× 10^6 t de escoria consumió 11 × 10^6 t de carbón, 500 × 10^3 m^3 de petróleo, y 1.78 ×
10^6 m^3 de gas natural.[7a] Por ese motivo, se han hecho muchos esfuerzos para mejorar

[6] Cements' Changing Scene, *Chem. Eng.* 81 (13) 103 (1974); Veldhaek and Cooke, *Rock Prod.* 83 (4) 108 (1980).

[7] Kruegel, X-Ray Control of Cement Process, *Rock Prod.* 81 (4) 132 (1979).

[7a] t = 1000 kg.

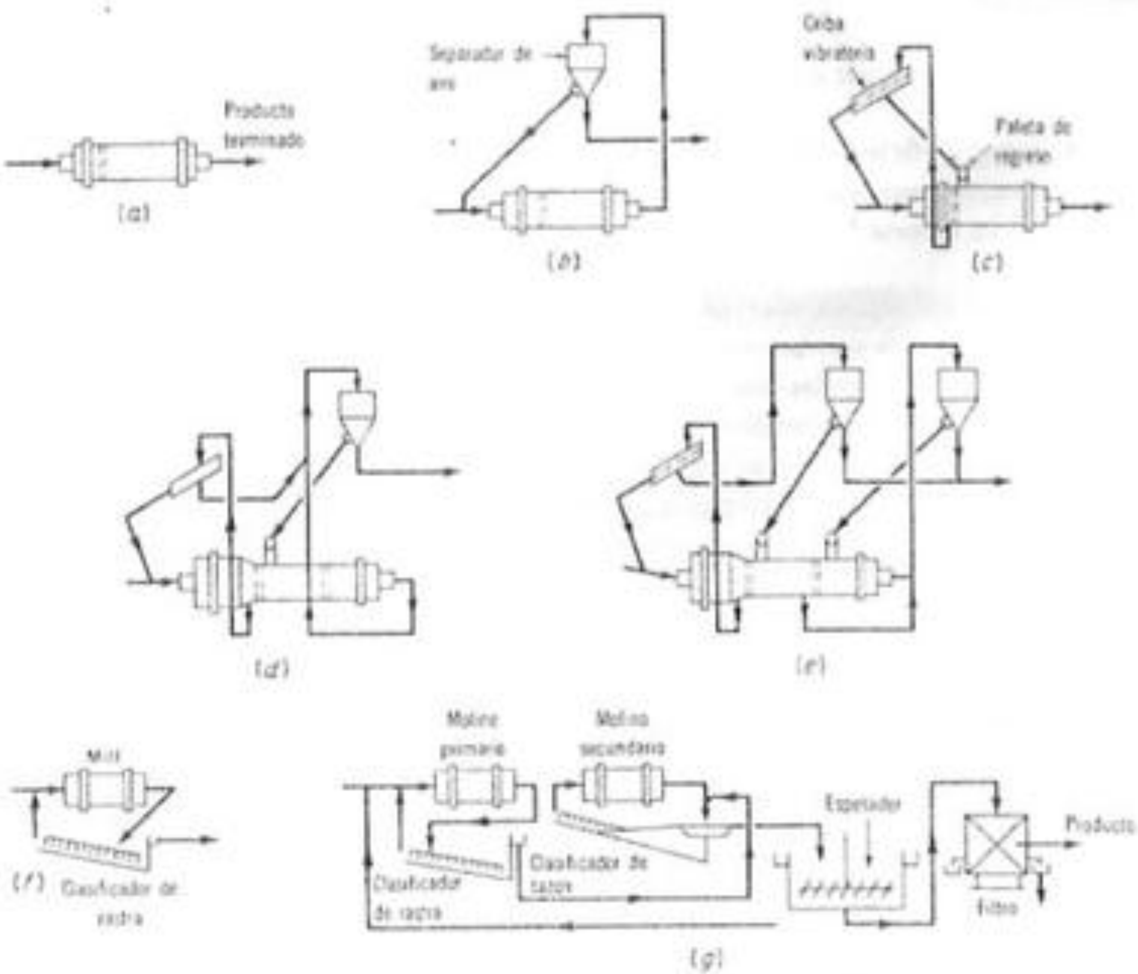


Fig. 10.2. Circuitos de molienda en seco y en húmedo. (a) Molino simple de dos compartimientos en ci-
cuito abierto; (b) molino de dos compartimientos en circuito cerrado, con separador de aire; (c) arreglo d
dos etapas con el compartimiento primario en circuito cerrado; (d) circuito eficiente de dos o tres compar-
mientos, cerrado con una pantalla y un separador de aire, (e) sistema muy eficiente de tres etapas, con ci
cuito cerrado en cada etapa; (f) molino de una sola etapa de circuito cerrado, con clasificador de rastra, (
circuito moderno de doble etapa, en el que se emplean cuatro tipos diferentes de equipo de separació
(Fuente: CPI 1.)

Tabla 10.6 Análisis de los cementos portland (en porcentaje)

	CaO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	Óxidos alcalinos	SO_3
			Cemento ordinario (Promedio de 102)				
Mínimo	61.17	18.58	3.86	1.55	0.60	0.66	0.52
Máximo	66.92	23.26	7.41	6.18	5.24	2.9	2.26
Promedio	63.85	21.08	5.79	2.86	2.47	1.4	1.73
		De alta resistencia rápida (Promedio de 8): Alto C_3S					
Mínimo	62.7	18.0	4.1	1.7	—	—	2.2
Máximo	67.5	22.9	7.5	4.2	—	—	2.7
Promedio	64.6	19.9	6.0	2.6	—	—	2.3
	De bajo calor de endurecimiento (Promedio de 5): Más bajo C_3S y C_3A, más alto C_2S y C_4AF						
Mínimo	59.3	21.9	3.5	1.9	—	—	1.6
Máximo	61.5	26.4	5.4	5.7	—	—	1.9
Promedio	60.2	23.8	4.9	4.9	—	—	1.7

una tecnología eficiente en lo referente al factor energético. Se sugiere el empleo de fundentes que contengan fluoruros para reducir la temperatura necesaria para la formación de la escoria.[8]

COMPUESTOS EN LOS CEMENTOS. Los cementos portland contienen una mezcla de compuestos (listados previamente) presentes en cantidades que dependen en parte del grado en que se alcancen las condiciones de equilibrio durante la calcinación. En las tablas 10.6 y 10.7 se ilustran los análisis de diversas clases de cemento portland y algunas composiciones típicas de cementos regulares. A partir de estos análisis de observa que la composición del cemento portland se aproxima al sistema $CaO - SiO_2$ y sucesivamente se acerca cada vez más a los sistemas $CaO - SiO_2 - Al_2O_3$, $CaO - SiO_2 - Al_2O_3 - Fe_2O_3$, y $CaO - SiO_2 - Al_2O_3 - Fe_2O_3 - MgO$. Entender el comportamiento completo del cemento portland requeriría el conocimiento de las relaciones de equilibrio de fases de las porciones ricas en cal de los sistemas de dos, tres, cuatro y cinco componentes incluidos. De éstos, son conosidos los 12 sistemas principales de dos y tres componentes, y las partes de los sistemas de cuatro componentes, $CaO - SiO_2 - Al_2O_3 - Fe_2O_3$ y $CaO - SiO_2 - Al_2O_3 - MgO$, en los que se localizan las composiciones del cemento portland. En 1946, Swaye estudió una parte del sistema de cinco componentes, $CaO - MgO - Al_2O_3 - Fe_2O_3 - SiO_2$.[9] Estos estudios continúan. La moderna tecnología del cemento debe mucho a Rankin y Wright[10] del Laboratorio de Geofísica.

FRAGUADO Y ENDURECIMIENTO DEL CEMENTO. Aunque se han propuesto muchas teorías para explicar el fraguado y el endurecimiento del cemento, por lo general se está de acuerdo en que intervienen la *hidratación* y la *hidrólisis*.[11] Los productos de hidratación tienen muy baja solubilidad en agua. Si esto no fuera cierto, el concreto en contacto con el agua sería rápidamente atacado. Se ha prestado mucha atención al calor desprendido durante la hidratación del cemento. Los diversos compuestos

[8]Gouda, Fluxes Conserve Energy in Cement Manufacture, *Rock Prod.* **82** (4) 52 (1980).

[9]Swayze, *Am. J. Sci.* **244** (1) 63 (1946).

[10]The Ternary System: $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$, *Am. J. Sci.* **39** 1-79 (1915).

[11]Para estudios de hidratación ver Lea, op. cit., Cap. 9.

Tabla 10.7 Composición potencial de algunos cementos típicos (en porcentaje)

	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF
Tipo I	55	19	10	7
Tipo II	51	24	6	11
Tipo III	56	19	10	7
Tipo IV	28	49	4	12
Tipo V	38	43	4	9

FUENTE: ECT, 3d ed., vol. 5, 1979, p. 171

contribuyen al calor de endurecimiento (en base de pesos iguales, p.ej., gramo por gramo) después de 28 días, como sigue:[12]

$$C_3A > C_3S > C_4AF > C_2S$$

En la tabla 10.8 se muestra por qué los cementos de bajo calor de endurecimiento se hacen bajos en C_3A y C_3S, pero altos en C_2S. Esto se logra 1) al agregar más Fe_2O_3 que saca de circulación al Al_2O_3 como C_4AF, y al disminuir así la cantidad de C_3A, y 2) por disminución de la relación CaO/SiO_2. Nótense estos hechos en los análisis de la tabla 10.6. Así, se emplea cemento de bajo calor de fraguado en la construcción de todas las grandes presas para evitar el agrietamiento de la estructura a causa de las tensiones del calor durante el fraguado y el enfriamiento. Como una medida adicional de seguridad, las estructuras se enfrían durante el fraguado mediante la circulación de agua fría a través de tuberías ligeras de 2.5 cm, colocadas en la masa de concreto.[13] En las tablas 10.9 y 10.10 se presentan más datos relativos a las funciones de los diferentes compuestos en el fraguado y endurecimiento del cemento. Para demorar el "fraguado instantáneo" causado por el C_3A, el yeso agregado como retardador produce la formación de $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O$

Los agregados en polvo (aditivos del cemento para formulaciones de concreto) extienden el abastecimiento de cemento y agregan otras propiedades importantes. Éstos dan, por lo general, resultados específicos a partir de adiciones individuales. Un grupo importante es el de los derivados del naftaleno superplasticizadores.[14] Puede agregarse nitrito de calcio para impedir la corrosión del acero que refuerza las barras en el concreto.[15]

La aplicación del *concreto* basado en el cemento se amplía y aumenta cada año. Las vigas de concreto preesforzado ofrecen mayor resistencia y ahorro de acero por el bajo calor de fraguado, endurecimiento rápido o retardado, por su baja y su alta densidad. La Asociación del Cemento Portland, que tiene oficinas en muchas ciudades, puede proporcionar más datos sobre sus empleos.

OTROS CEMENTOS

Para muchas condiciones de corrosión, el cemento portland es inadecuado. De ahí que se hayan mejorado muchos cementos especiales, de entre los cuales algunos son importantes, en lo que respecta a la industria. Los tipos de cementos especiales basados en plásticos orgánicos, conocidos como *adhesivos*, se explican en el capítulo 25, junto con las gomas.

[12]Woods, Steinour, and Strake, Effect of Composition of Portland Cement on Heat Evolved during Hardening, *Ind. Eng. Chem.* **24** 1207 (1932); Bogue and Lerch, Hydration of Portland Cement Compounds, *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **12** 645 (1934).

[13]Robertson, Boulder Dam, *Ind. Eng. Chem.* **27** 242 (1935).

[14]*Chem. Week* **126** (11) 45 (1980).

[15]*Chem. Week* **130** (5) 21 (198[illegible])

Tabla 10.8 Calor de hidratación (en joules por gramo)

Compuestos	Días 3	7	28	90	365
C_4AF	290	495	495	416	377
C_3A	888	1557	1378	1302	1168
C_2S	50	42	105	176	222
C_3S	243	222	377	435	490

FUENTE: *Proc. Am. Soc. Test. Mater.* **30** 1235 (1950).

Tabla 10.9 Contribución a la resistencia de varios compuestos en el cemento portland *(Las resistencias relativas son las contribuciones aparentes relativas de pesos iguales de los compuestos listados)*

1 día	$C_3A > C_3S > C_4AF > C_2S$
3 días	$C_3A > C_3S > C_4AF > C_2S$
7 días	$C_3A > C_3S > C_4AF > C_2S$
28 días	$C_3A > C_3S > C_4AF = C_2S$
3 meses	$C_2S > C_3S = C_3A = C_4AF$
1 año	$C_2S > C_3S > C_3A = C_4AF$
2 años	$C_2S > C_3S > C_4AF > C_3A$

FUENTE: Steinour, Chemistry of Cement, *Portland Cement Assoc. Res. Develop. Lab. Develop. Dept. Bull.* 130, *J. Portland Cement Assoc. Res. Develop. Lab.* 3 (2) 2-11 (1961).

Tabla 10.10 Función los compuestos

Compuesto	Función
C_3A	Causa fraguado pero necesita retardo (por el yeso)
C_3S	Responsable por la resistencia rápida (a los 7 u 8 días)
C_3S y C_2S	Responsable por la resistencia final (al año)
Fe_2O_3, Al_2O_3, y álcalis	Menor temperatura de formación de la escoria

PUZOLANAS. Desde el principio de la era cristiana, los italianos han empleado el cemento de puzolana con buen éxito. Este cemento se hace al moler de 2 a 4 partes de puzolana con 1 parte de cal hidratada. La puzolana es el material que no es cementoso en sí mismo, pero que deviene así al mezclarse con la cal. La primera resistencia de un cemento semejante es inferior a la del cemento portland, pero al cumplirse un año, las

resistencias son iguales. La ventaja de este cemento consiste en que soporta la acción corrosiva de las soluciones salinas y del agua de mar mucho mejor que el cemento portland.

CEMENTOS RICOS EN ALÚMINA. El cemento rico en alúmina, que es esencialmente cemento de silicato de calcio, se fabrica al fundir una mezcla de piedra caliza y de bauxita. Esta última contiene generalmente óxido de hierro, sílice, magnesia y otras impurezas. Tal cemento se caracteriza porque desarrolla con rapidez, fuerza y resistencia superiores al agua de mar y al agua cargada con sulfatos.

CEMENTOS DE SILICATO. Los cementos de silicato, de fraguado químico y cargados con sílice, soportan cualquier concentración de ácidos inorgánicos, excepto el de fluorhídrico. No son adecuados para valores de pH superiores a 7 o en presencia de sistemas que formen cristales. Por lo general, se emplean 2 partes, en peso, de polvo de sílice finamente triturado, para 1 parte de silicato de sodio (de 35 a 40°Bé). Dos aplicaciones típicas se presentan en la unión de ladrillos de los tanques de reacción de ácido crónico y en los tanques de alumbre.

CEMENTOS DE AZUFRE. Desde 1900, los cementos de azufre han estado disponibles en el comercio como simples mezclas de relleno, y desde 1930 como barras de azufre homogéneas, rellenas y plastificadas, que poseen bajos coeficientes de expansión. Los cementos de azufre son resistentes a los ácidos no oxidantes y a las sales, pero no deben emplearse en presencia de álcalis, aceites, grasas o solventes. El cambio cristalino en la estructura del azufre a 93°C, limita su empleo. Los cementos de azufre plastificados con tiocol y rellenos de sílice, han sido aceptados como material estándar para la unión de ladrillos, tejas, y tubería de hierro fundido.

CONCRETO DE POLÍMEROS. Los concretos de polímero son realmente concretos unidos con polímeros y a menudo no contienen cemento portland. Estos productos consisten en agregados más resinas epóxicas, metil metacrilato o poliéster. Cada una de las resinas aporta propiedades específicas al concreto, como curado rápido, resistencia a la corrosión o alta resistencia a la compresión. Hasta ahora, estos concretos son de precio mucho más alto que el concreto de cemento portland regular, pero como productos para empleos específicos encuentran mercado.[18]

CEMENTO DE OXICLORURO DE MAGNESIO. Este cemento, descubierto por el químico francés Sorel, y llamado a veces cemento de Sorel, es producido por la acción exotérmica de una solución al 20% de cloruro de magnesio, sobre una mezcla de magnesia.

[18] *Chem. Week* **129** (21) 81 (1981).

obtenida por medio de la calcinación de magnesita y magnesia obtenidas de salmueras.

$$3MgO + MgCl_2 + 11H_2O \rightarrow 3MgO \cdot MgCl_2 \cdot 11H_2O$$

El oxicloruro cristalino resultante ($3MgO \cdot MgCl_2 \cdot 11H_2O$) aporta la acción cimentadora en los cementos comerciales. El producto es duro y fuerte, pero es atacado por el agua, que lixivia el cloruro de magnesio. Sus aplicaciones principales son como cemento para pavimentación, con un relleno inerte y un pigmento colorante, y como base para pisos de interiores, como el azulejo y el terrazo. Es muy corrosivo para las tuberías de hierro que estén en contacto con él. Como relleno se puede agregar arena y pulpa de madera. El elevado costo de estos cementos restringe su empleo para propósitos especiales. No reflejan el sonido. Se fabrican a prueba de chispas, por lo que se han empleado mucho en las plantas de pertrechos militares. La magnesia que se utiliza posiblemente contiene pequeñas cantidades de óxido de calcio, hidróxido de calcio o silicatos de calcio, los que durante el proceso de fraguado aumentan sus cambios de volumen, para disminuir así su resistencia y durabilidad. Para eliminar este efecto del tiempo, se agrega a la mezcla sulfato de magnesio hidratado ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$), o un 10% de cobre metálico finamente triturado. El empleo del polvo de cobre no sólo evita la expansión excesiva, sino que aumenta mucho la resistencia al agua, la adhesión y la resistencia seca o húmeda respecto de la del cemento ordinario de oxicloruro de magnesio. Un producto de este tipo se adhiere al concreto incluso en capas finas, y sirve así para sellar las grietas.

CAL

HISTORIA. La manufactura de la cal y su aplicación puede investigarse hasta la civilización romana, griega y egipcia. Pero la primera noticia escrita, definida, concerniente a la cal, proviene de los romanos. En su libro "De Architectura", Marcus Pollio, ingeniero y arquitecto célebre que vivió durante el imperio de Augusto (27 a. de C. a 14 d. de C.), trata de manera bastante completa el empleo de la cal para morteros en la construcción de trabajos portuarios, pavimentos y edificios. En la América colonial, la calcinación tosca de la piedra caliza fue uno de los procesos iniciales de manufactura emprendidos por los colonizadores: empleaban hornos de "trinchera" construidos con ladrillo común de albañilería, en la ladera de una colina, con fuego de carbón o leña en el fondo, y tiempo de cocimiento de 72 horas. Estos hornos se pueden ver todavía en algunas de las regiones más antiguas del país. No fue sino hasta hace pocos años que, bajo la influencia de la investigación de la ingeniería química, la manufactura de la cal se desarrolló, para formar una gran industria bajo control técnico exacto, de lo cual resultaron productos uniformes a un costo más bajo

USOS Y ECONOMÍA. La cal misma puede utilizarse con propósitos médicos, como insecticida, como alimento para las plantas y los animales, para la absorción de los gases, en la precipitación, deshidratación y caustificación. Se emplea como reactivo en el proceso del sulfito para la fabricación del papel, se utiliza para eliminar el pelo de los cuerpos, en la manufactura del acero y del cemento de alto grado, en el ablandamiento de las aguas, en la recuperación de los subproductos del amoniaco, en la manufactura del jabón, hule, barnices, refractarios y ladrillos de arena-cal. La cal es indispensable para usarse con mortero y con yeso, sirve como materia prima básica en la producción de sales de calcio y para mejorar la calidad de ciertos suelos. Ya sea en forma directa o indirecta, la piedra caliza y la cal se emplean en más industrias que ninguna otra sustancia natural. La producción de cal era de 18.3×10^6 t en 1972, con un valor de $341.1 millones de dólares. La producción durante 1979 fue de 19×10^6 t. La cal se vende, por lo general, como cal viva rica en calcio, que contiene no menos de 90% de Ca y entre 0 y 5% de magnesia; como impurezas, se encuentran presentes pequeños porcentajes de carbonato de calcio, sílice, alúmina y óxido férrico. La adaptabilidad de la cal para cualquier empleo en particular, depende de su composición y sus propiedades físicas, todo lo cual puede controlarse mediante la selección de la piedra caliza y los detalles del proceso de manufactura. Casi toda la cal debe molerse finamente antes de usarse.[17]

Existen varios tipos distintos de cales según su composición. Las cales hidráulicas se obtienen mediante la calcinación de las piedras calizas que contienen arcilla, y la naturaleza del producto obtenido, después del contacto con el agua, varía, desde mastique hasta cemento fraguado. Las cales de alto contenido de calcio se endurecen sólo con la absorción del dióxido de carbono del aire, en un proceso lento; las cales hidráulicas también se endurecen lentamente, pero pueden emplearse bajo el agua. Para propósitos químicos se requiere alto calcio, excepto para el proceso de sulfito para papel, en el que la cal magnesiana opera con mejores resultados. Aunque en muchas regiones del país, la industria de la construcción prefiere la cal rica en calcio para la manufactura de mortero de cal para yeso, hay lugares en donde se calcina la piedra caliza que continen magnesio o, incluso, la piedra dolomítica. Las composiciones típicas de estas piedras fluctúan desde 35 hasta 45% de CaO y de 10 a 25% de MgO. Estos productos, llamados cales *magnesianas* o dolimas,[18] son preferidos por algunos yeseros, quienes aseguran que trabajan mejor bajo la trulla. En el campo metalúrgico, la "cal refractaria", en calidad de dolomita completamente calcinada o dolomita cruda, se emplea como material refractario de parchado en los hornos Siemens-Martin; se aplica entre calentamientos para reparar puntos marcados y lavados en el fondo del horno. La *cal hidratada* se emplea de manera creciente en la construcción de edificios, por encima de la cal viva, que es menos estable, no obstante que su peso es mayor. La cal viva se apaga o hidrata casi invariablemente, antes de usarse. Debido al mejor apagado y a la oportunidad de quitar impurezas, el hidrato de fábrica es más puro y más uniforme que la cal apagada preparada sobre la marcha.

PRODUCCIÓN. La cal ha sido siempre un producto barato debido a que los depósitos de piedra caliza fácilmente se encuentran en diversas regiones de Estados Unidos. La cal se produce a partir de la piedra caliza, localizada cerca de los centros de consumo.

[17] Perry, p. 8-50.

[18] Para evitar el "estallamiento", el MgO debe estar completamente hidratado, p.ej., por hidratación de vapor a 160°C y bajo una presión como de 415 kPa.

de modo que los costos de los fletes resultan bajos. Los carbonatos de calcio y de magnesio se encuentran en los depósitos de piedra caliza, mármol, greda, dolomita o conchas de ostión. Para utilidad química, se prefiere una piedra caliza bastante pura, en calidad de material inicial, debido a que de ello resulta una cal con elevado contenido de calcio. Las canteras elegidas son las que exhiben rocas que contienen bajos porcentajes en impurezas de sílice, arcilla o hierro. Los grumos que a veces se descubren en la cal "sobrecalcinada" o en la anhidra, se deben a los cambios en el óxido de calcio mismo, así como a la acción del exceso de calor sobre ciertas impurezas, reconocidas como masas de material vitrificado, relativamente inerte. Por otra parte, sucede con frecuencia que la piedra caliza prácticamente pura se calcina de modo insuficiente, y retiene grumos de carbonato de calcio. Esta cal se conoce como "subcalcinada".

Las reacciones que se llevan a cabo son:

CALCINACIÓN

$$CaCO_3(c) \rightleftharpoons CaO(c) + CO_2(g) \qquad \Delta H_{1200\text{-}1300°C} = +4 \text{ GJ/t de cal producida}$$

HIDRATACIÓN

$$CaO(c) + H_2O(l) \rightarrow Ca(OH)_2(c) \qquad \Delta H = -66.5 \text{ kJ}$$

Durante la calcinación el volumen se contrae, y durante la hidratación se hincha. Para la calcinación, las tasas promedio de combustible con el empleo de carbón bituminoso, son de 3.23 kg de cal por 1 kg de carbón en hornos de tiro, y de 3.37 kg en hornos rotatorios. Como se ilustró antes, la reacción de calcinación es reversible. Por debajo de 650°C, la presión del equilibrio de descomposición del CO_2 es bastante pequeña. Entre 650 y 900°C, la presión de descomposición aumenta rápidamente y alcanza 101 Kpa a más o menos 900°C.[19] En la mayoría de los hornos que están en operación, la presión parcial del CO_2 en los gases en contacto directo con la parte exterior de los grumos es inferior a 101 kPa; por lo tanto, la descomposición inicial puede tener lugar a temperaturas un poco inferiores a 900°C. La temperatura de descomposición en el centro del grupo está probablemente por encima de los 900°C, ya que ahí la presión parcial del CO_2 no sólo es igual o cercana de la presión total, sino también debe ser lo suficientemente elevada para causar que el gas se salga del grumo, donde puede entrar en la corriente gaseosa. El calor total requerido para la calcinación, por tonelada de cal producida, puede dividirse en dos partes: el calor sensible para elevar la roca a la temperatura de descomposición, y el calor latente de disociación. Los requerimientos teóricos de calor por tonelada métrica de cal producida, si la roca se calienta sólo a una temperatura de calcinación de 900°C, son, aproximadamente, de 1.4 GJ para el calor sensible, y de 2.7 GJ para el calor latente. Las operaciones reales de calcinación, debido a consideraciones prácticas, p. ej., el tamaño del grumo y el tiempo, requieren que la roca se calienta entre 1 200 y 1 300°C, para aumentar así los requerimientos de

[19]ECT, 3d ed., vol. 14, 1981, pp. 615–646.

calor sensible a alrededor de 370 kJ. Así, los requerimientos prácticos de calor son aproximadamente, 4 GJ/t de cal producida en un horno vertical. Cerca del 40% es calor sensible; el resto, es calor latente de descomposición.

La secuencia de pasos conectados con la manufactura en los hornos mostrados en las figuras 10.3 y 10.4, son:

Extracción de la piedra caliza de una cantera u, ocasionalmente, de vetas subterráneas.

Transporte desde la cantera a los molinos, generalmente en un ferrocarril industrial.

Trituración y clasificación, según el tamaño de la piedra, en trituradoras de mandíbula y giratorias.[20]

Tamizado para retirar varios tamaños (p. ej., una piedra de 10-20 cm implica que todas la piezas que pasan una malla de 10 cm y que son retenidas en una malla de 20 cm, han sido separadas).

Acarreo de las piedras grandes a la parte superior de los hornos verticales.

Transporte de las rocas pequeñas a un horno rotatorio.

Transporte de los finos a un pulverizador para hacer caliza pulverizada para utilidad agrícola y otros.

Calcinación de la piedra caliza de acuerdo a su tamaño, en hornos verticales, para producir cal en grumos, o en hornos horizontales rotatorios, para producir cal fina.

[20]Perry, p. 8-16.

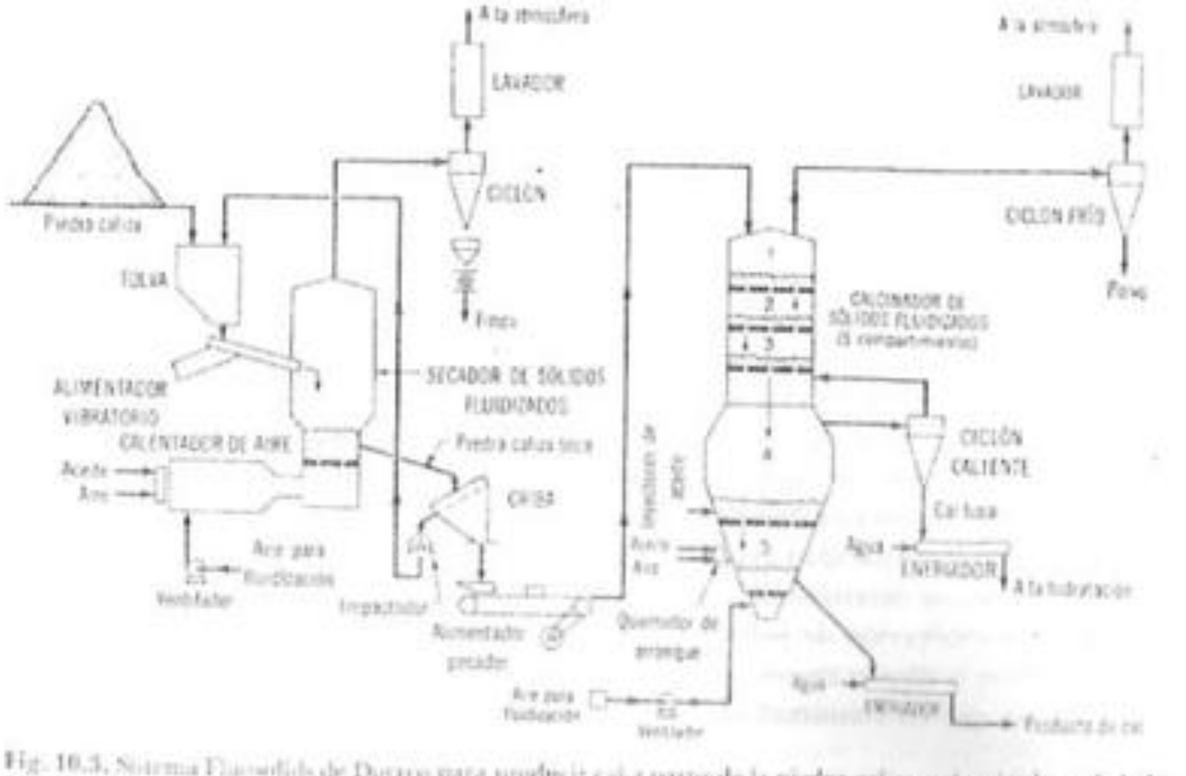


Fig. 10.3. Sistema Fluosolids de Dorr para producir cal a partir de la piedra caliza pulverizada, o de lodo de carbonato de calcio. Este es un reactor de cinco compartimientos, tal como se indica. (*Dorr-Oliver, Inc.*)

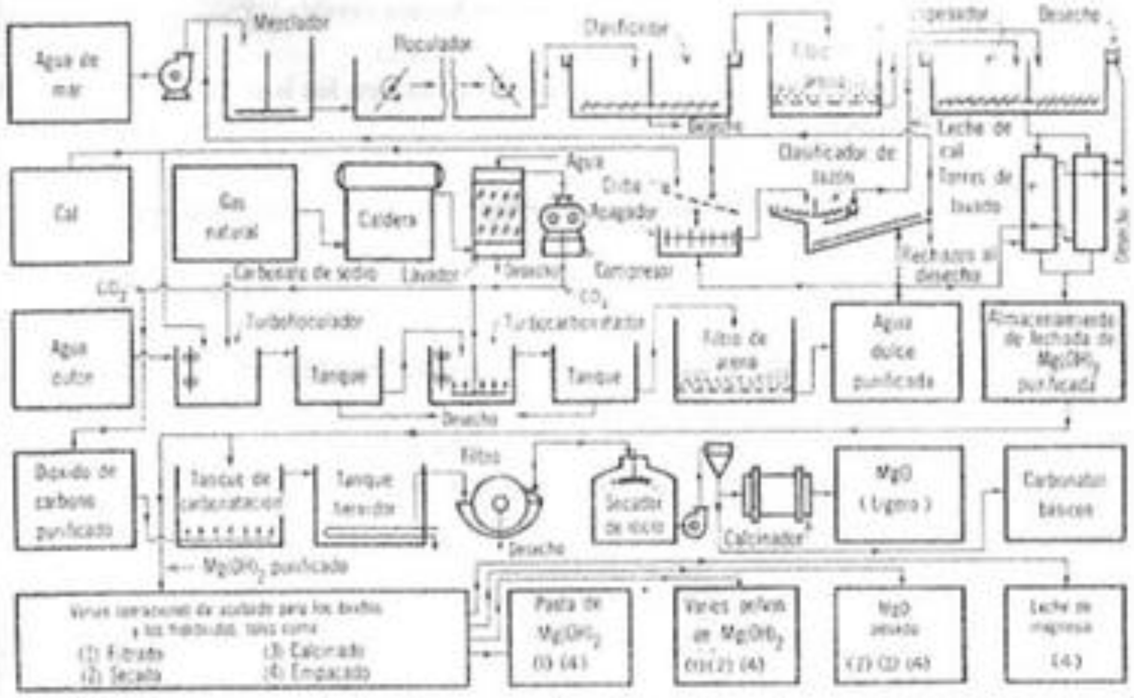


Fig. 10.4. Compuestos purificados de magnesio, obtenidos del agua de mar en el sur de San Francisco. (*Merck & Co.*)

La cal terminada se empaca en barriles (de 80 o 120 kg) o en tambores de hoja de acero, o se transporta a un hidratador.

Hidratación de la cal.

Empacado de la cal apagada en bolsas de papel de 25 kg.

Casi toda la cal que se produce en Estados Unidos se calcina en hornos rotatorios. Estos hornos suelen tener una capacidad hasta de 1 600 t/día. En 1965, el horno rotatorio más grande producía sólo 600 t/día. Los diámetros son por lo general, alrededor de 5m, con longitudes de 45 a 60 m. La relación de diámetro a radio es de 1:10 a 1:12.

El exterior del horno rotatorio es de acero pesado, y el interior está recubierto de ladrillo refractario. Los hornos tienen una pendiente de 4% y giran en sentido contrario de las manecillas del reloj, a una velocidad de 0.6 a 2 rpm. La piedra caliza se precalienta para reducir el consumo de combustible y puede estar a 980°C cuando entra en el horno. El calor para el precalentador se obtiene del aire caliente y de los gases del horno. Estos hornos operan con finos, o con grupos pequeños de caliza o de mármol, o con lodo de carbonato de calcio húmedo precipitado, materiales todos que bloquearían la combustión eficiente y uniforme del combustible en un horno vertical. Los hornos rotatorios tienen la capacidad más alta y producen cal de calidad más uniforme, pero requieren de mayor inversión de capital, tienen un alto consumo de energía y necesitan sistemas de recolección de polvo muy caros.[21]

Los *hornos verticales* tienen cientos de diseños y se emplean mucho fuera de Estados Unidos, ya que los consumidores norteamericanos prefieren la mejor calidad de cal

[21]ECT, 3d ed., vol. 14, 1981, p. 362; Robertson, U.S. Lime Division Expands Its Nelson, Arizona Plant, *Rock Prod.* 81 (10) 50 (1978).

que se produce en los hornos rotatorios. La característica principal que tienen en común los hornos verticales es su división en cuatro secciones o zonas imaginarias: 1) almacenamiento, 2) precalentamiento, 3) calcinación y 4) enfriamiento. La piedra caliza se carga en la parte superior del horno y la cal enfriada se descarga por el fondo. El horno Maerz-Ofenbau, de doble tiro y regenerativo, es un horno vertical mejorado[22] que incrementa la producción y requiere menos gas natural. El único horno que está en operación en Estados Unidos se encuentra en Douglas, Ariz., y se calienta con gas natural. Este horno consiste en dos tiros conectados en el tercio inferior de la estructura. El combustible se alimenta alternadamente a los tiros, en intervalos de 10 a 12 minutos. Después de aproximadamente 24 h se saca la cal enfriada. Esta calcinación alternada evita la sobrecalcinación de la cal y produce una cal de calidad semejante a la que se produce en los hornos rotatorios, pero utiliza solamente más o menos, la mitad de combustible.

El horno *Dorrco-FluoSolids* es vertical, pero opera sobre un principio diferente. La alimentación consiste en material granular (0.225 a 2.4 mm), fluidizado con una mezcla cuidadosamente controlada de aire y gases del escape. Ésta es una extensión del reactor de lecho fluidizado que se emplea bastante en la industria del petróleo.

YESO

El yeso es un mineral que se encuentra en grandes depósitos de todo el mundo.[23] Es sulfato de calcio hidratado, con la fórmula $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Cuando se calienta ligeramente, ocurre lo siguiente:

$$CaSO_4 \cdot 2H_2O(c) \rightarrow CaSO_4 \cdot \tfrac{1}{2}H_2O(c) + 1\tfrac{1}{2}H_2O(g) \qquad \Delta H_{25°C} = +69 \text{ kJ}$$

Si el calentamiento ocurre a mayor temperatura, el yeso pierde toda el agua y se convierte en sulfato de calcio anhidro o *anhidrita*. El yeso calcinado (la sal con la mitad del agua), puede utilizarse como yeso para las paredes mediante la adición de un material de relleno como el asbesto, la pulpa de madera o arena. Sin adiciones, se conoce como yeso blanco y se emplea para hacer moldes y como plaste; es hidráulico y se endurece bajo el agua, pero también es ligeramente soluble en agua, por lo que no debe exponerse a la humedad.

CALCINACIÓN DEL YESO. El método común para calcinar el yeso consiste en moler el mineral y colocarlo en grandes calcinadores, donde caben de 9 a 22 t. La temperatura se eleva aproximadamente 120 y 150°C, se agita constantemente para mantener uniforme la temperatura. El material en la paila, conocido comúnmente como *yeso blanco, mate* o *yeso de París*, y por el fabricante, como *yeso de primera sedimentación*, puede retirarse y venderse en esta calidad o puede calentarse hasta 190°C para producir un material conocido como *yeso de segunda sedimentación*. El yeso de primera sedimentación es, aproximadamente, el medio hidrato, $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$, y la segunda

[22]Robertson, Double-Shaft Regenerative Kiln, *Rock Prod.* 83 (10) 50 (1980).

[23]ECT, 3d ed., vol. 4, 1978, pp. 437–448.

forma es anhidra. Prácticamente, todo el yeso para cubrir que se vende está en la forma de yeso de primera sedimentación, mezclado con arena o con pulpa de madera. La segunda forma se emplea en la manufactura de cartón-yeso y de otros productos de yeso. Este yeso también puede calcinarse en hornos rotatorios semejantes a los empleados para la piedra caliza.

ENDURECIMIENTO DEL YESO. El endurecimiento del yeso es esencialmente una conversión química de hidratación, representada por la ecuación:

$$CaSO_4 \cdot \tfrac{1}{2}H_2O + 1\tfrac{1}{2}H_2O \rightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O \qquad \Delta H = -2.9 \text{ kJ}$$

Esta ecuación es inversa a la correspondiente de la hidratación del yeso. Éste se asienta y se endurece debido a que el agua reacciona para formar un hidrato sólido, cristalino. La hidratación tienen lugar a temperaturas inferiores a los 99°C, más o menos, por lo que el yeso debe calentarse a más de 99°C para una deshidratación práctica. El yeso comercial contiene generalmente algo de goma en el agua empleada, o algún material, ya sea pelos o residuos grasos de los corrales, para retardar el tiempo de asentamiento y darle oportunidad al yesero para que aplique el material.

COMPUESTOS DIVERSOS DE CALCIO

CARBONATO DE CALCIO. El carbonato de calcio es un producto químico industrial muy usado, tanto en su estado puro como impuro. Como astillas de mármol, se vende en muchos tamaños en calidad de relleno para piedra artificial, para la neutralización de ácidos, y como granos de sémola para pollos. El polvo de mármol se emplea en abrasivos y en jabones. La piedra caliza cruda, pulverizada, se utiliza en agricultura para "endulzar" suelos, en grandes cantidades. La caliza pulverizada y levigada, se manufactura con mucho cuidado, a partir de materia prima muy fina, para reemplazar la greda importada y el blanco de España, y ya encuentra aceptación.[24] El *blanco de España* o *yeso blanco*, es carbonato de calcio puro, finamente triturado, preparado mediante molienda húmeda y levigado de la greda natural. El blanco de España mezclado con aceite de linaza hervido, al 18% forma el mastique, el cual se asienta por oxidación y por la formación de la sal de calcio. También se consume mucho blanco de España en la industria cerámica. El blanco de España precipitado o artificial, proviene de la precipitación, p. ej., de la reacción de una solución hirviente de cloruro de calcio con una solución hirviente de carbonato de sodio, o al pasar dióxido de carbono en una suspensión de lechada de cal. La mayor parte de esta última forma se emplea en las industrias de pinturas, hule, farmacéutica y del papel.

SULFURO DE CALCIO. El sulfuro de calcio se elabora al reducir el sulfato de calcio con coque. Su mayor utilidad se aplica como depilador en la industria de la curtiduría y en cosméticos. Como un producto finamente triturado se emplea en pinturas lumino-

[24]Rose, *Condensed Chemical Dictionary*, 7th ed., New York, Beinhold, 1966.

sas. Los polisulfuros, como el CaS_2 y el CaS_5, producidos por medio de calentamiento de sulfuro e hidróxido de calcio, se consumen como fungicidas.

SALES DE HALUROS. El cloruro de calcio se obtiene comercialmente como suproducto de manufacturas químicas y a partir de las salmueras naturales que más o menos contienen cloruro de magnesio. En 1980, se vendieron 730 000 t. Sus aplicaciones principales son: para depositar polvo en las carreteras (porque es delicuescente y se mantiene húmedo), para derretir el hielo o la nieve de las carreteras durante el invierno, para fundir carbón, en los fluidos de los pozos de aceite y gas, y como anticongelante para concreto.

El bromuro y el yoduro de calcio tienen propiedades similares a las del cloruro. Se preparan mediante la acción de los ácidos halogenados sobre el óxido o el carbonato de calcio. Se venden como hexahidratos para emplearse en medicina y en fotografía. El fluoruro de calcio existe naturalmente como un espatoflúor (Cap. 20). El hipoclorito de calcio [$Ca(OCl)_2$] se prepara por medio de la acción del cloro sobre el hidróxido de calcio (Cap.13). Se emplea principalmente en la desinfección de albercas.

ARSENATO DE CALCIO. El arsenato de calcio se produce por medio de la reacción del cloruro de calcio, del hidróxido de calcio y del arsenato de sodio, o cal y ácido arsénico:

$$2CaCl_2(aq) + Ca(OH)_2(c) + 2Na_2HAsO_4(aq) \rightarrow Ca_3(AsO_4)_2(c) + 4NaCl(aq) + 2H_2O(l) \qquad \Delta H = -27.8 \text{ kJ}$$

Por lo general quedan restos de cal libre. El arsenato de calcio se utiliza mucho como insecticida y como fungicida.

COMPUESTOS ORGÁNICOS DE CALCIO. El acetato y el lactato de calcio se preparan mediante la reacción del carbonato de calcio o del hidróxido, con ácido acético o láctico. Primeramente, el *acetato* se pirolizaba en grandes cantidades para producir acetona, pero ahora se emplea mucho en el teñido de textiles. El *lactato* se vende para su empleo en medicina y en alimentos, como fuente de calcio; es un producto intermediario en la purificación de la fermentación del ácido láctico. Los *jabones de calcio*, como el estearato, palmitato y el abietato, se fabrican por medio de la acción de las sales de sodio de los ácidos, sobre una sal soluble de calcio, como el cloruro. Estos jabones son insolubles en agua, pero solubles en los hidrocarburos. Muchos de ellos forman masas gelatinosas, que son constituyentes de las grasas. Estos jabones se utilizan, sobre todo, como agentes impermeabilizantes.

COMPUESTOS DE MAGNESIO[25]

El magnesio es uno de los elementos más ampliamente distribuidos, que ocupa el 1.9% de la corteza terrestre. Generalmente aparece como cloruro, silicato, óxido hidratado, sulfato o carbonato, ya sea en sal compleja o en sal simple. El magnesio

[25]ECT, 3d ed., vol. 14, 1981, pp. 615-646.

Tabla 10.11 Estadísticas del magnesio y de los compuestos de magnesio en 1981 (miles de toneladas métricas y miles de dólares)

	Cantidad	Valor
Usados en Estados Unidos		
Magnesia cáustica calcinada y especificada (USP y técnica)	145	58 420
Magnesia refractaria	560	146 965
Dolomita completamente calcinada	595	25 789
Producción de Estados Unidos		
Magnesio primario	150	
Magnesio secundario	42	
Producción mundial		
Magnesio primario	298	

FUENTE: *Minerals Yearbook 1981*, vol. 1, Dept. of the Interior, 1982, pp. 238, 555, 565.

metálico se hizo comercial por primera vez, un poco antes de 1914, cuando los alemanes iniciaron su producción, al usar el cloruro de magnesio de los depósitos de Stassfurt, como materia prima. En la tabla 10.11 aparecen los datos sobre la producción reciente, tanto de magnesio, como de sus componentes.

LAS MATERIAS PRIMAS Y SU EMPLEO. Las fuentes importantes de sales de magnesio son el agua de mar, algunos pozos salinos, las aguas madres de las salmueras marinas, las salinas, la dolomita y la magnesita ($MgCO_3$). Los compuestos de magnesio se utilizan mucho en compuestos refractarios y aislantes, así como en la manufactura del hule, de las tintas de impresión, de productos farmacéuticos y de artículos sanitarios.

El óxido de magnesio encuentra hoy nuevas aplicaciones importantes en los sistemas de control de la contaminación del aire, también para la eliminación del dióxido de azufre de gases de combustión.[26]. Los nuevos empleos del magnesio pueden significar un mayor crecimiento para este metal en el futuro.

PRODUCCIÓN. La producción de los compuestos de magnesio a partir de las salinas ha sido exitosa en Alemania desde hace mucho tiempo. Como resultado de un profundo estudio físico y químico, la International Minerals and Chemical Corp. elabora cloruro de magnesio a partir de langbeinita, carnalita cristalizada ($KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$). Esta sal doble se descompone para producir cloruro de magnesio.

La producción de compuestos de magnesio por separación de soluciones acuosas, puede dividirse en cuatro procesos:

1. Producción a partir del agua de mar sin evaporación, al emplear agua de mar y cal como materias primas principales. Esto lo hace la Dow Chemical Co. en Freeport y en Velasco, Tex.,[27] y Merck & Co. en el sur de San Francisco (Fig. 10.4). La Dow Chemical en Freeport y en Velasco, Tex., fabrica hidrato de magnesio, el cual se disuelve en ácido clorhídrico al 10% para producir una solución de cloruro de magnesio. Ésta se

[26] Shah, MgO Absorbs Stack Gas SO_2, *Chem. Eng.* **79** (14) 80 (1974).
[27] *Chem. Week* **127** (8) 22 (1980).

concentra en evaporadores de fuego directo, seguidos por secadores de repisa, para producir cloruro de magnesio al 76%, listo para colocarse en las celdas electrolíticas a fin de fabricar magnesio metálico (Cap. 14).

2. Producción a partir de las aguas madres o de licores madres, y del agua de mar por evaporación solar para obtener sal.

3. Producción a partir de la dolomita y de agua de mar, con fábricas en operación en Moss Landing, Calif., de la Kaiser Chemical Division, tal y como se describe en el diagrama de flujo en la figura 10.5. En Pascagoula, Miss., Corning Glass Works obtiene sales de magnesio a partir de fuentes similares.

4. Producción a partir de salmueras de pozos profundos. La producción ha sido incrementada por la Dow Chemical Co., con las salmueras de Michigan, que presentan un análisis de 20.7% de $CaCl_2$, 3.9% de $MgCl_2$ y 5.37% NaCl. La pequeña cantidad de bromo es liberada por el cloro y, después de su eliminación, se precipita el $Mg(OH)_2$ por dolomita pura apagada (dolomita calcinada). El $Mg(OH)_2$ producido se sedimenta, se filtra y se lava, para dar una lechada que contien 45% de $Mg(OH)_2$ de alta pureza. Éste se calcina a alta temperatura para producir periclasa, un nódulo de MgO sinterizado que se utiliza en la fabricación de ladrillo refractario.

En la tabla 10.12 se presenta un análisis típico de agua de mar. La producción de compuestos de magnesio a partir del agua de mar se hace posible gracias a la casi completa insolubilidad del hidróxido de magnesio en agua. El éxito en la obtención de los compuestos de magnesio, depende de lo siguiente:

1. Medios baratos para ablandar el agua de mar, por lo general, mediante el empleo de cal o dolomita calcinada.
2. Preparación de una lechada purificada de cal o de dolomita calcinada, con características apropiadas.
3. Separación económica del hidróxido precipitado de una gran cantidad de agua.
4. Purificación barata de los precipitados hidratados.
5. Desarrollo de medios para filtrar los limos.

Las reacciones son

$$MgCl_2(aq) + Ca(OH)_2(c) \rightarrow Mg(OH)_2(c) + CaCl_2(aq) \qquad \Delta H = +9.46\ kJ$$

$$MgSO_4(aq) + Ca(OH)_2(c) + 2H_2O(l) \rightarrow Mg(OH)_2(c) + CaSO_4 \cdot 2H_2O(c) \qquad \Delta H = -13.3\ kJ$$

En la figura 10.5 se muestra un diagrama de flujo de los productos de magnesio obtenidos del agua de mar. En la figura 10.4 se presenta un diagrama de flujo para la fabricación de productos químicos y farmacéuticos tan finos como la leche de magnesia y varios carbonatos básicos de magnesio como el $3MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 4H_2O$ para polvos dentales y remedios antiácidos, para recubrir la sal de mesa, de modo que no se aterrone, y para rellenos de pinturas. Algunos de estos compuestos básicos de magnesio se emplean también con aceleradores del hule. Cuando se emplea dolomita calcinada en vez de carbonato de calcio, sólo aproximadamente la mitad de la magnesia

debe provenir de las sales de magnesio en el agua de mar.[28] En consecuencia, el tamaño de la planta es mucho menor y el costo de producción es, probablemente, menor. El $Mg(OH)_2$ puede calcinarse a más o menos 700°C para obtener MgO químico, activo, o a cerca de 1475 o 1650°C para obtener MgO periclasa. Este $Mg(OH)_2$ es bastante diferente del $Mg(OH)_2$ de asentamiento lento, precipitado por algún álcali soluble o por leche de cal.

Las reacciones, como se ilustran en el diagrama de flujo en las figuras 10.4 y 10.5, son las siguientes:

CALCINACIÓN

$$2CaMg(CO_3)_2(c) \rightarrow 2CaO(c) + 2MgO(c) + 4CO_2(g) \qquad \Delta H = +610.9 \text{ kJ}$$

APAGADO

$$2CaO(c) + 2MgO(c) + 4H_2O(l) \rightarrow 2Ca(OH)_2(c) + 2Mg(OH)_2(c) \qquad \Delta H = -168 \text{ kJ}$$

PRECIPITACIÓN

$$2Ca(OH)_2(c) + 2Mg(OH)_2(c) + MgCl_2(aq) + MgSO_4(aq) + 2HO(l) \rightarrow 4Mg(OH)_2(c) + CaCl_2(aq) + CaSO_4 \cdot 2H_2O(s) \qquad \Delta H = -22.6 \text{ kJ}$$

CALCINACIÓN

$$4Mg(OH)_2(c) \rightarrow 4MgO(c) + 4H_2O(g) \qquad \Delta H = +248.3 \text{ kJ}$$

CLORHIDRACIÓN

$$Mg(OH)_2(c) + 2HCl(aq) \rightarrow MgCl_2(aq) + 2H_2O(l) \qquad \Delta H = +44.7 \text{ kJ}$$

sólo se necesita alrededor del 7% de la dolomita calcinada apagada para ablandar el agua de mar. El resto se emplea para precipitar $Mg(OH)_2$ cristalino que se sedimenta, se filtra y se lava. Este hidróxido se convierte en otros productos.

CARBONATOS DE MAGNESIO. Los carbonatos de magnesio varían desde el $MgCO_3$ denso, que se utiliza en los ladrillos de magnesita, hasta el $4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 5H_2O$ y el $3MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O$, de muy baja densidad, que antes se empleaba para los aislamientos. Existen otros carbonatos básicos en el mercado, con variaciones en el índice de adsorción y en la densidad aparente. Muchos de éstos se emplean como rellenos en tintas, pinturas y barnices (véase la figura 10.4 para la producción).

ÓXIDOS E HIDRÓXIDO DE MAGNESIO. Al calentar el carbonato o el hidróxido de magnesio se forma el óxido de magnesio (MgO). Este óxido tiene muchos usos, p. ej., en la vulcanización del hule, como material para la fabricación de otros compuestos de magnesio, como material aislante, como material refractario y como abrasivo. El hidróxido de magnesio se elabora, sobre todo, directamente, a partir del agua de mar.

[28] El agua de mar tiene normalmente 2.2 g/L de MgO equivalente, presente en realidad como $MgCl_2$ y $MgSO_4$. Luego, 1 t de MgO teóricamente requiere 375 m³ de agua de mar. Con base en un rendimiento de 70% se bombearían alrededor de 538 m³ si toda la magnesita viniera del mar, o alrededor de la mitad de esta cantidad si se usara dolomita.

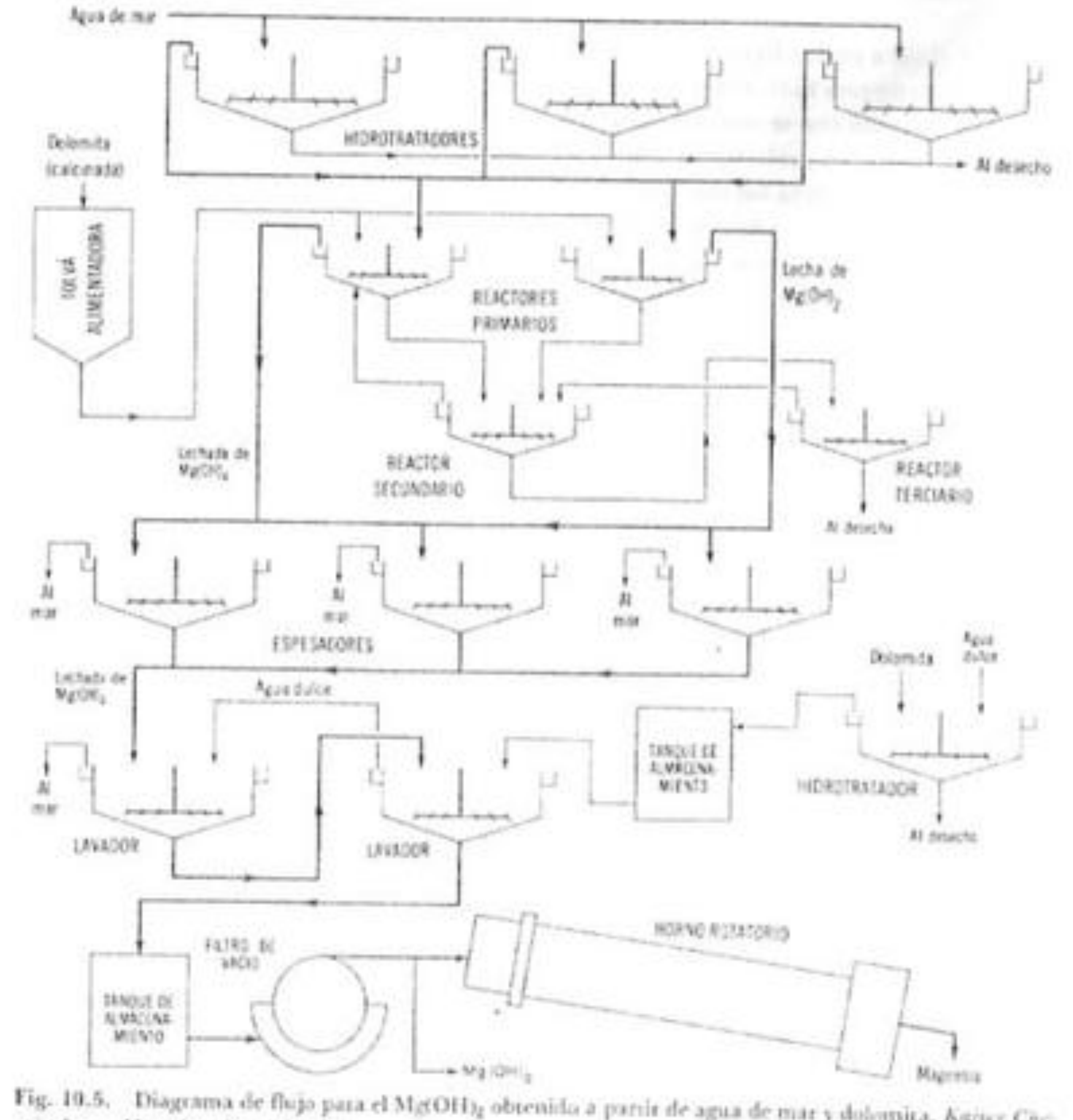


Fig. 10.5. Diagrama de flujo para el $Mg(OH)_2$ obtenido a partir de agua de mar y dolomita. *Kaiser Chemical co., Moss Landing, Calif.*)

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS ... BIBLIOTECA ... CIUDAD UNIVERSITARIA

Tabla 10.12 Composición del agua de mar (en gramos por litro o gravedad específica 1.024)

NaCl	27.319	$Ca(HCO_3)_2$	0.178
$MgCl_2$	4.176	K_2SO_4	0.869
$MgSO_4$	1.668	B_2O_3	0.029
$MgBr_2$	0.076	SiO_2	0.008
$CaSO_4$	1.268	Hierro y alúmina(R_2O_3)	0.022

como se ilustra en las figuras 10.4 y 10.5. El agua de mar es tamizada y bombeada a una batería de tres hidrotratadores de 38 m de diámetro. Aquí se añade suficiente do- lomita calcinada (no se muestra en la figura) para pretratar o reblandecer el agua de mar, precipitar los carbonatos, que se quitan por medio de rastrillos. El agua de mar ablandada fluye hacia los dos reactores primarios de 25 m de diámetro, dentro de los que se alimenta la adición principal de dolomita calcinada para precipitar el $Mg(OH)_2$, el que, en una suspensión fina, rebosa dentro de tres espesadores de flujo paralelo, de 76 m de diámetro, regresando el rebose al mar. El flujo inferior de los dos reactores primarios alimenta primero a un reactor secundario, de 18 m de diámetro, y luego al reactor terciario, del cual se tira el residuo de lo que ha reaccionado tres ve- ces, que a estas alturas es básicamente material silicoso y dolomita sin reaccionar. La lechada espesada de $Mg(OH)_2$ de los tres espesadores de 76 m, se junta y se lava con agua dulce ablandada con dolomita calcinada, en dos espesadores de 76 m, en serie. El flujo inferior de $Mg(OH)_2$ se conduce a través del almacenamiento, hacia un filtro rotatorio de 4 a 5.5 m, que opera a un vacío de más o menos 26.7 kpa, y que entrega $Mg(OH)_2$ al 50%. Éste se saca del filtro rotatorio y se envía, ya sea a la venta, o hacia uno de los tres hornos rotatorios que operan a 1800°C, para dar diferentes grados de MgO. Después de la purificación, ésta es la bien conocida leche de magnesia que se emplea en medicina. El *peróxido de magnesio* está disponible a partir de la reacción del sulfato de magnesio y del peróxido de bario. Se usa como antiséptico y como agen- te blanqueador.

SULFATO DE MAGNESIO. El sulfato de magnesio se prepara por la acción del ácido sulfúrico sobre el carbonato o el hidróxido de magnesio. Se vende en muchas formas, una de las cuales es el hidrato, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, conocido durante mucho tiempo como *sales de Epsom*. El material menos puro se usa mucho como apresto y como material a prueba de incendio.

CLORURO DE MAGNESIO. El cloruro de magnesio se elabora a partir del ácido clorhídrico e hidróxido de magnesio, como se describió antes. El compuesto, en sí, se parece mucho al cloruro de calcio, y tiene muchos de los mismos usos. Además, tiene aplicación en cerámica, en el aprestado del papel y en la manufactura del cemento de oxicloruro. Su empleo principal es en la fabricación del magnesio metálico.

SILICATOS DE MAGNESIO. Al considerar los silicatos de magnesio, se incluyen los dos compuestos que ocurren naturalmente, asbesto y talco. El asbesto es un silicato de magnesio mezclado con cantidades variables de silicatos de calcio y de hierro. Es un mineral fibroso, no combustible, y se utiliza en la manufactura de muchos materiales a prueba de incendio y aislantes. Debido a las características carcinogenéticas de sus fibras, los reglamentos gubernamentales han reducido mucho su empleo. El talco es un silicato de magnesio bastante puro, en la forma de $3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$, que se en- cuentra naturalmente en la esteatita. Se emplea como relleno en el papel y en los plás- ticos, así como en muchos cosméticos y en preparaciones higiénicas.

REFERENCIAS SELECTAS

Boynton, R. S.: *Chemistry and Technology of Lime and Limestone*, 2d ed., Wiley, New York, 1979.
Franklin, A. J.: *Cement and Mortar Additives*, Noyes, Park Ridge, N.J., 1976.
Gutcho, M.: *Cement and Mortar Technology*, Noyes, Park Ridge, N.J., 1980.
Lea, F. M.: *The Chemistry of Cement and Concrete*, 3d ed., Edward Arnold, London, 1970.
Peray, K.: *Cement Manufacturers' Handbook*, Chemical Publ. Co., New York, 1980.
Taylor, W. H.: *Concrete Technology and Practice*, McGraw-Hill, Australia, 1977.
Young, J. F.: *Cement Research Progress*, Am. Ceramic Soc., Columbus, Ohio, 1977.

Capítulo **11**

Industria del vidrio

El vidrio puede definirse, *físicamente*, como un líquido rígido, subenfriado, sin un punto de fusión definido y con una viscosidad lo suficientemente elevada (mayor de 10^{12} Pa·s) para evitar la cristalización; y *químicamente*, como la unión de óxidos inorgánicos no volátiles resultantes de la descomposición y fusión de compuestos alcalinos y alcalinotérreos, arena y otros constituyentes del vidrio, que dan como resultado un producto con estructura atómica *aleatoria*. El vidrio es un producto *completamente vitrificado*, o cuando menos, un producto con una cantidad relativamente pequeña de material no vítreo en suspensión.

El vidrio tiene muchos usos debido a su transparencia, a su alta resistencia al ataque químico, a su eficacia como aislante eléctrico y a su capacidad para contener un vacío. El vidrio es un material frágil y una de sus características consiste en mostrar una resistencia a la compresión mucho mayor que su resistencia a la tensión. Las técnicas de fortalecimiento, la mayor parte de las cuales implica un preesforzado para introducir compresión superficial, se han desarrollado hasta el punto de que el vidrio puede emplearse en ambientes más arduos que antes. Se producen aproximadamente 800 composiciones diferentes de vidrio, algunas con un acento particular en cierta propiedad, y otras que se centran en un conjunto equilibrado de propiedades.

HISTORIA[1] Como en el caso de muchos otros materiales comunes en nuestra civilización moderna, el descubrimiento del vidrio es muy incierto. Una de las primeras referencias a este material fue hecha por Plinio, quien relató la conocida historia de cómo los antiguos mercaderes fenicios lo descubrieron mientras guisaban en un recipiente colocado sobre una masa de trona, en la playa. La unión de la arena y del álcali atrajo la atención del hombre y condujo a los esfuerzos subsecuentes para imitarla. Ya desde 6000 o 5000 a.de C. los egipcios hacían joyas de imitación de vidrio, que frecuentemente eran muy finas y de notable belleza. El vidrio para ventanas se menciona desde 290 d. de C. El cilindro de vidrio de ventana soplado fue inventado por un monje del siglo XII. Durante la Edad Media, Venecia tuvo el monopolio como centro de la industria del vidrio, y sólo hasta el siglo XV se generalizó el empleo del vidrio para ventanas. No se fabricó ningún tipo de vidrio en Alemania o en Inglaterra antes del siglo XVI. El vidrio plano apareció como un producto laminado en Francia en 1688.

[1]Shand, *Glass Engineering Handbook*, 2a ed., McGraw-Hill, New York, 1958; para una presentación general excelente, véase Stookey, Glass Chemistry as I Saw It, *CHEMTECH* 1(8) 458 (1971).

La vidriería en Estados Unidos se inició en 1608 en Jamestown, Va., y en 1659 en Salem, Mass. Durante más de tres siglos a partir de eso, los procesos fueron prácticamente manuales y empíricos en su totalidad. Desde el punto de vista químico, los únicos adelantos importantes durante este periodo se limitaron a la purificación de los materiales de la hornada y al aumento de la economía del combustible. Para mayor seguridad se establecieron algunas relaciones entre la composición química de los vidrios y sus propiedades ópticas y otras propiedades físicas más, pese a esto, la industria anterior a 1900 era un arte, con fórmulas secretas celosamente guardadas y con procesos empíricos de manufactura basados sobre todo en la experiencia.

En 1914, se desarrolló en Bélgica el proceso Fourcault para formar una lámina de vidrio en forma continua. Durante los 50 años siguientes, los ingenieros y los científicos produjeron modificaciones en los procesos de formación de láminas planas, encaminados a reducir la distorsión óptica, característica del vidrio en lámina (de ventana), y el costo de producción de las placas de vidrio esmerilado y pulido. Estos esfuerzos condujeron al avance más reciente en la tecnología para la producción de vidrio plano. Basado en conceptos patentados en Estados Unidos, en 1902 y 1905 un grupo de investigación en Inglaterra perfeccionó el proceso del vidrio flotado, en la década de los años 60. El vidrio flotado ha eliminado casi todo el vidrio plano producido por otros medios y ha invadido el mercado del vidrio para ventanas en forma predominante. Los científicos y los ingenieros entraron al campo en número creciente, y aparecieron nuevos productos como resultado de una investigación intensiva. Se inventaron máquinas automáticas para acelerar la producción de botellas, focos eléctricos, etc. Como resultado, la actual industria del vidrio constituye un campo altamente especializado.

USOS Y ECONOMÍA. La producción del vidrio y sus productos, por tipos, se muestra en la tabla 11.1. Los usos y las aplicaciones del vidrio son muchos, mas puede tenerse una idea de la variedad de posibilidades que tiene este material haciendo algunos comentarios sobre los diversos tipos, como se presentan en el resto de este capítulo. Globalmente, la manufactura del vidrio en Estados Unidos constituye una industria de alrededor de 7000 millones de dólares anuales. Los vidrios para automóviles representan casi la mitad del vidrio plano que se produce cada año. La tendencia arquitectónica se dirige hacia una mayor cantidad de vidrio en los edificios comerciales y, en particular, hacia el vidrio colorido.[2]

[2]Mercado para aceleradores de vidrio de color, *Chem. Eng. News* **48** (5) 14 (1970).

Tabla 11.1 Valor del vidrio y de los productos de vidrio embarcados (en millones de dólares)

	1972	1977
Vidrio plano total	937.2	1576.6
Vidrio prensado y vidrio soplado	1267	2120.1
Contenedores de vidrio	2126.5	3664.2

FUENTE: *Census of Manufactures, 1977*, Dep. of Commerce, 1980.

Tabla 11.2 Composición química de algunos vidrios típicos (en porcentajes)

No.*	SiO_2	B_2O_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	As_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	PbO	ZnO	BaO	Sb_2O_3	LiO_2	SO_3
1	67.8		4.4			4.0	2.3	13.7	2.3						1.0
2	69.4		3.5	1.1		7.2		17.3							
3	72.5		1.4			13.3		14.0							
4	75.0		0.8			12.7	0.2	12.7							
5	71.8		1.4	0.1		8.9	3.3	14.3							0.3
6	70.6		0.8	0.1		10.6	0.1	17.0							0.8
7	72.7		0.5	0.1		13.0		13.2					0.2		0.4
8	72.0		2.1			10.2		14.9							0.8
9	72.4		0.8	0.4		5.5	3.7	17.4							
10	66.4	4.0	2.4				5.2	15.6			6.2				
11	81	12.5	2.0					4.5						1.0	
12	72.4		1.0	0.1		8.1	0.2	18.1				0.2			
13	67.2				0.3	0.9		9.5	7.1	14.8					
14	96.5	2.9	0.4												
15	100														
16	55	10	14			13	5	0.5				1			

*Notas: 1, Egipcios, 1500 A.C.; 2, ventana, pompeyana; 3, ventana, cilindro de Estados Unidos, siglo XIX; 4, ventana cilindro de máquina, 1920; 5, ventana, Fourcault, 1929, Estados Unidos; 6, ventana, Fourcault, europea; 7, plato con SbO_3; 8, recipiente de cal sodada, Estados Unidos, 1949; 9, foco eléctrico; 10, laboratorio Jena, anterior a 1910; 11, laboratorio Pyrex; 12, servicio de mesa de cal sodada; 13, servicio de mesa-cristal de plomo; 14, vycor con 96% de sílice; 15, sílice fundida; 16, vidrio "E" para fibras.

FUENTE: 1 and 2 – Biau, Chemical Trends, *Ind. Eng. Chem.* **32** 1429 (1940); 3-16 – Scholes and Greene, *Modern Glass Practice*, Cahners, Boston, Mass., 1975.

COMPOSICIÓN. A pesar de los miles de nuevas fórmulas para vidrio aparecidas durante los últimos 30 años, es importante hacer notar que la cal, la sílice y la sosa constituyen todavía más del 90% de todo el vidrio del mundo, igual que hace 2000 años. No debe inferirse de esto que no han existido cambios importantes en la composición durante este periodo. Más bien han habido cambios menores en los ingredientes de mayor importancia y cambios mayores en los ingredientes que intervienen en menor proporción. Los ingredientes más importantes son arena, cal, y carbonato de sodio, y cualesquiera otras materias primas pueden considerarse como ingredientes menores, aun cuando los efectos que produzcan puedan ser de gran importancia. Los factores más significativos en la producción del vidrio son la viscosidad de los óxidos fundidos y la relación entre esta viscosidad y la composición. En la tabla 11.2 se muestra la composición química de varios tipos de vidrio.

1. ***Sílice fundida.*** La sílice fundida o sílice vítrea, se obtiene por pirólisis a alta temperatura del tetracloruro de silicio, o por fusión del cuarzo o de la arena pura. A veces se le conoce erróneamente como *vidrio de cuarzo*, y se caracteriza por su baja expansión y su alto punto de ablandamiento, lo que le imparte una gran resistencia térmica y permiten su uso por encima de los intervalos de temperatura de otros vidrios. Este vidrio es también extraordinariamente transparente a la radiación ultravioleta.

2. ***Silicatos alcalinos.*** Los silicatos alcalinos son los únicos vidrios de dos componentes de importancia comercial. Se funden juntos arena y carbonato de sodio, que producen silicatos de sodio,[5] con un intervalo de composición que va desde $Na_2O\,SiO_2$ hasta $Na_2O\,4SiO_2$. El conocimiento de las relaciones de equilibrio[4] de estos sistemas de dos componentes ha ayudado al técnico del vidrio a conocer mejor el comportamiento de sistemas más complicados. La solución de silicato de sodio, también conocida como *agua vidrio* se utiliza mucho como adhesivo para papel en la manufactura de cajas de cartón corrugado. Entre otros usos están los propios de material incombustible. Las variedades más ricas en alcalinos se utilizan en lavandería y como integrantes de jabones. → Na_2CO_3 + CaO

3. ***Vidrio de cal y sosa.*** El vidrio de cal y sosa constituye el 95% de todo el vidrio que se fabrica. Se emplea para envases de todo tipo, vidrio plano, ventanas de automóviles y de otro tipo, vasos, y vajillas. Ha habido una mejora general en la calidad física de todos los vidrios planos, como una creciente igualdad de superficie y la eliminación de ondulaciones y deformaciones, pero la composición química no ha variado mucho. Como regla, la composición se sitúa entre los límites siguientes (Tabla 11.2): 1) SiO_2, 70 a 74%; 2) CaO, 8 a 13%, 3) Na_2O, 13 a 18%. Los productos de estas relaciones se funden a temperaturas relativamente bajas. Son lo bastante viscosos para no desvitrificarse y, sin embargo, no son demasiado viscosos y pueden trabajarse a temperaturas razonables. El gran avance ha sido la sustitución de los operadores manuales por dispositivos mecánicos controlados por instrumentos. De manera semejante, en el vidrio para recipientes el progreso ha sido, en gran medida, de naturaleza mecánica. No obstante, la influencia del comercio de licores ha creado una tendencia entre los fabricantes hacia la producción de vidrios particularmente ricos en alúmina y cal, así como bajos en álcalis. Este tipo de vidrio se funde con mayor dificultad, pero es más resistente desde el punto de vista químico. El color del vidrio para recipientes es mucho mejor que antes debido a la mejoría en la selección y en la purificación de las materias primas, así como al uso de selenio como decolorante.

[3]Véase Cap. 12 para descripciones más completas.

[4]Morey, *The Properties of Glass*, 2d ed., Reinhold, New York, 1954.

Algunas aplicaciones de estudios con la regla de las fases[5] han explicado muchas de las primeras observaciones empíricas de los fabricantes de vidrio, y también han dado lugar a ciertas mejoras (como la mayor exactitud en la manufactura del vidrio de cal y sosa) y han sentado las bases para nuevas fórmulas de vidrios. Se conocen y se han publicado los diagramas de fases para muchos sistemas, y el sistema $Na_2O - CaO - SiO_2$ ha sido particularmente detallado.

4. ***Vidrio de plomo.*** Al sustituir el óxido de calcio por óxido de plomo en la fusión del vidrio, se obtiene vidrio de plomo (véase el No. 13 en la Tabla 11.2). Estos vidrios tienen mucha importancia en óptica debido a sus altos índices de refracción y de dispersión. Se han logrado contenidos de plomo hasta de 92% (densidad 8.0, índice de refracción 2.2). El brillo del "vidrio cortado" de buena calidad se debe a su contenido de plomo. Se utiliza también mucho para la fabricación de focos eléctricos, tubos de gas neón y radiotrones, en virtud de la alta resistencia eléctrica de este vidrio. También es adecuado para protección contra la radiación nuclear.

5. ***Vidrio de borosilicato.*** El vidrio de borosilicato contiene, por lo general, alrededor de 10 a 20% de B_2O_3, de 80 a 87% de sílice, y menos del 10% de Na_2O. Este tipo de vidrio tiene coeficiente de expansión bajo, gran resistencia al choque, excelente estabilidad química y gran resistencia eléctrica. El material de laboratorio hecho con este vidrio se vende bajo el nombre comercial Pyrex. Sin embargo, en años recientes, el nombre Pyrex se ha aplicado a muchos objetos de vidrio hechos con otras composiciones, como la del vidrio de alumino-silicatos en utensilios para fuego directo. Los vidrios de borosilicatos, además del de laboratorio, se utiliza en aisladores para alta tensión y en lavadoras, tuberías y lentes para telescopios, como el disco de 500 cm del observatorio de Monte Palomar.

6. ***Vidrios especiales.*** Los vidrios coloridos y recubiertos, opalescentes, translúcidos, de seguridad, ópticos, fotocrómicos y los productos cerámicos vidriados son, todos, vidrios especiales de composiciones variables que dependen del producto final deseado.

7. ***Fibras de vidrio.*** Las fibras de vidrio se producen a partir de vidrios de composiciones especiales resistentes a las condiciones de intemperie. La gran área superficial de las fibras las hace vulnerables al ataque de la humedad en el aire. Este vidrio es bajo en sílice, alrededor de 55%, y bajo en álcalis (véase el No. 16 en la Tabla 11.2).

MATERIAS PRIMAS.[6] Con el fin de producir estos diferentes vidrios, en Estados Unidos se emplean cada año muchas toneladas de arena para vidrio. Se requiere carbonato de sodio, torta de sal y piedra caliza o cal para fundir la sílice. Además, se consume mucho óxido de plomo, carbonato de potasio, salitre, bórax, ácido bórico, trióxido de arsénico, feldespato y espatoflúor o fluoruro de calcio, junto con gran variedad de óxi-

[5]Morey, *Data of Geochemistry*, Geological Survey Paper 440L, U.S. Govt. Printing Office, 1964; Shahid and Glasser, Phase Equilibrium in the System Na_2O-CaO-SiO_2, *Phys. Chem. Glasses* 12 50 (1971).

[6]ECT, 3d ed., vol. 11, 1980, pp. 807–880.

dos metálicos, carbonatos, y otras sales que se requieren para el vidrio de colores. En las operaciones de acabado se utilizan diversos productos, como abrasivos y ácido fluorhídrico.

La *arena* para la manufactura de vidrio debe ser cuarzo casi puro. Un depósito de arena para vidrio ha determinado, en muchos casos, la localización de una fábrica de vidrio. Su contenido de hierro no debe exceder de 0.45% para vajillas, o 0.015% para vidrio óptico, ya que el hierro afecta en forma negativa el color de la mayor parte de los vidrios.

El *óxido de sodio* (Na_2O) proviene, sobre todo, de carbonato de sodio denso (Na_2CO_3). Otras fuentes son el bicarbonato de sodio, la torta de sal, y el nitrato de sodio. Este último es útil para oxidar el hierro y para acelerar la fusión. Las fuentes importantes de cal (CaO) son la piedra caliza y la cal calcinada de la dolomita ($CaCO_3 \cdot MgCO_3$), que introduce MgO en la carga.

Los *feldespatos* tienen la fórmula general $R_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ donde R_2O representa Na_2O o K_2O, o una mezcla de ambos. Presentan muchas ventajas sobre la mayor parte de otros materiales como fuente de Al_2O_3, debido a que son baratos, puros y fusibles, y a que están enteramente compuestos de óxido que forman vidrio. El Al_2O_3 mismo se emplea sólo cuando el costo representa un problema secundario. Los feldespatos proporcionan también Na_2O, K_2 y SiO_2. El contenido de alúmina sirve para disminuir el punto de fusión del vidrio y para retardar la desvitrificación.

El *bórax*, como un ingrediente menor, da al vidrio Na_2O y óxido bórico. Aunque rara vez se utiliza en el vidrio para ventanas o en el vidrio plano, el bórax ya es de uso común en ciertos tipos de vidrios para recipientes. También existe un vidrio de alto índice de borato que tiene un valor de dispersión inferior y un índice de refracción más alto que los de cualquier vidrio previamente conocido, y que es valioso como vidrio óptico. Además de su alto poder fundente, el bórax no sólo baja el coeficiente de expansión, sino que aumenta también la durabilidad química. El ácido bórico se emplea en las cargas en las que se desea sólo una pequeña cantidad de álcali. Su precio es aproximadamente el doble del del bórax.

La *torta de sal* (sulfato de sodio anhidro), aceptado durante mucho tiempo como un ingrediente menor del vidrio, y también otros sulfatos, como el de amonio y el de bario, se encuentran con frecuencia en todos los tipos de vidrio. Se dice que la torta de sal elimina la fastidiosa espuma de los hornos de los tanques. Se debe emplear carbono con los sulfatos para reducirlos a sulfitos. Puede añadirse *trióxido de arsénico* para facilitar la eliminación de las burbujas. Los *nitratos* de sodio o de potasio sirven para oxidar al hierro y hacerlo menos evidente en el vidrio terminado. El *nitrato* de potasio o el carbonato se emplean en muchos vidrios de grados superiores, para vajillas, objetos decorativos o vidrio óptico.

El *vidrio de desecho* es vidrio triturado de artículos imperfectos, de recortes, y de otros desperdicios de vidrio. Facilita la fusión y utiliza el material que de otra forma se desperdiciaría. Puede emplearse muy poco, desde un 10% de la carga, o mucho, hasta un 80%.

Se han desarrollado especialmente *bloques refractarios* para la industria del vidrio, en virtud de las severas condiciones que ahí se encuentran. El circón sinterizado, la alúmina, mulita, la mulita-alúmina y la circona-alúmina-sílice *electrofundida*, así como la cromo-alúmina, son refractarios típicos para los tanques de vidrio. (Véase Refractarios electrofundidos en el Cap. 9). En la práctica más reciente en regenerado-

res se utilizan refractarios básicos debido al polvo y a los vapores de los álcalis. Las temperaturas de operación del horno están limitadas, sobre todo, por las coronas de ladrillos de sílice, cuyo empleo es económico en la industria.

REACCIONES QUÍMICAS. Las reacciones químicas comprendidas se pueden resumir así:

$$Na_2CO_3 + aSiO_2 \rightarrow Na_2O \cdot aSiO_2 + CO_2 \quad (1)$$
$$CaCO_3 + bSiO_2 \rightarrow CaO \cdot bSiO_2 + CO_2 \quad (2)$$
$$Na_2SO_4 + cSiO_2 + C \rightarrow Na_2O \cdot cSiO_2 + SO_2 + CO \quad (3)$$

La última reacción puede tener lugar como en las ecuaciones (4) o (5), y (6):

$$Na_2SO_4 + C \rightarrow Na_2SO_3 + CO \quad (4)$$
$$2Na_2SO_4 + C \rightarrow 2Na_2SO_3 + CO_2 \quad (5)$$
$$Na_2SO_3 + cSiO_2 \rightarrow Na_2O \cdot cSiO_2 + SO_2 \quad (6)$$

Las relaciones Na_2O/SiO_2 y CaO/SiO_2 no son relaciones molares. Por ejemplo, la relación puede ser del tipo $Na_2O/1.8SiO_2$. En un vidrio común para ventana, las relaciones molares son, *aproximadamente*, 1.5 mol Na_2O, 1 mol CaO, y 5 mol SiO_2. Otros vidrios varían ampliamente (Tabla 11.2).

Las secuencias típicas de manufactura pueden detallarse como sigue:

1. Transporte de las materias primas a la planta.
2. Clasificación por tamaño de algunas materias primas.
3. Almacenamiento de las materias primas.
4. Conducción, pesada y mezcla de materias primas, y su alimentación al horno de vidrio.
5. Quema del combustible para asegurar la temperatura necesaria para la formación del vidrio.
6. Reacciones en el horno para formar el vidrio.
7. Ahorro de calor por regeneración o por recuperación.
8. Moldeado de los productos de vidrio.
9. Templado de los productos de vidrio.
10. Acabado de los productos de vidrio.

Para llevar a cabo estos pasos, las fábricas de vidrio modernas se caracterizan por la utilización de maquinaria para el manejo de materiales, con equipo de manufactura automático y continuo, en contraste con los métodos de "pala y carretilla" de las fábricas más antiguas. Sin embargo, a pesar de la moderización de las plantas, la carga de los hornos pequeños se hace todavía en forma manual, con lo que se crea una atmósfera polvorienta. No obstante, la tendencia es en el sentido de tener transporte para las cargas y sistemas de mezclado mecánicos tan herméticamente cerrados, que en la práctica no se emite polvo en ninguna etapa del manejo del vidrio o de las materias primas.

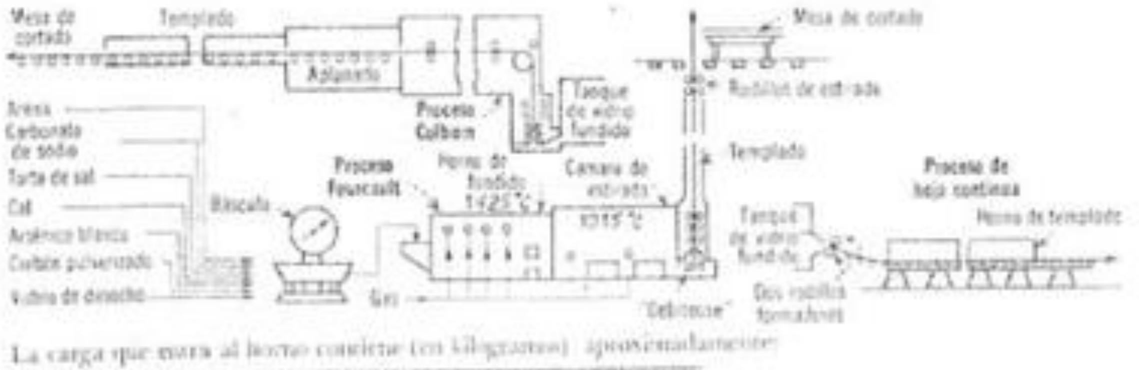
MÉTODOS DE PRODUCCIÓN

Los procedimientos de producción pueden dividirse (véase Fig. 11.1) en cuatro fases principales: (1) fusión, (2) formado o moldeado, (3) templado y (4) acabado.

FUSIÓN. Los hornos de vidrio pueden clasificarse como de marmita o de tanque (Fig. 11.2, de un horno de tanque). Los *hornos de marmita*, con una capacidad aproximada de 2 t menos, se emplean ventajosamente para la producción de vidrios especiales en pequeña escala, o en donde es esencial la protección de la carga en fusión de los productos de combustión.[6a] Se emplea principalmente en la manufactura de vidrio óptico y de vidrio artístico, por el proceso de vaciado. Las marmitas son, en realidad, crisoles hechos de arcilla seleccionada o de platino. Es muy difícil fundir vidrio en estos recipientes sin contaminar el producto o sin fundir parcialmente el recipiente mismo, excepto cuando se utiliza platino. En un horno de tanque, los materiales se cargan en un extremo de un gran "tanque" construido de bloques refractarios, algunos de los cuales miden 38 × 9 × 1.5 m y tienen una capacidad de 1350 t de vidrio fundido. El vidrio forma un estanque en el corazón del horno, a través del cual las llamas van alternadamente de un lado al otro. El vidrio "refinado"[7] se saca por el lado opuesto del tanque, con lo que la operación es continua. En este tipo de horno, como en el de marmita, las paredes se van corroyendo gradualmente bajo la acción del vidrio caliente. La calidad del vidrio y la vida del tanque dependen de la calidad de los bloques de construcción. Por esta razón se ha dado mucha atención a los refractarios para hornos

[6a] t = 1000 kg.

[7] "Refinar" se refiere a dar al vidrio fundido tiempo suficiente para que las burbujas suban y salgan o se disuelvan en el vidrio.



La carga que entra al horno contiene (en kilogramos) aproximadamente:

Arena	45.4	Cal	6.8
Carbonato de sodio, denso	16	Cal	22.7
Torta de sal	4.5	Otros	0.5-1.0
Carbón pulverizado	0.2		

Fig. 11.1 Diagrama de flujo para la manufactura de vidrio plano.

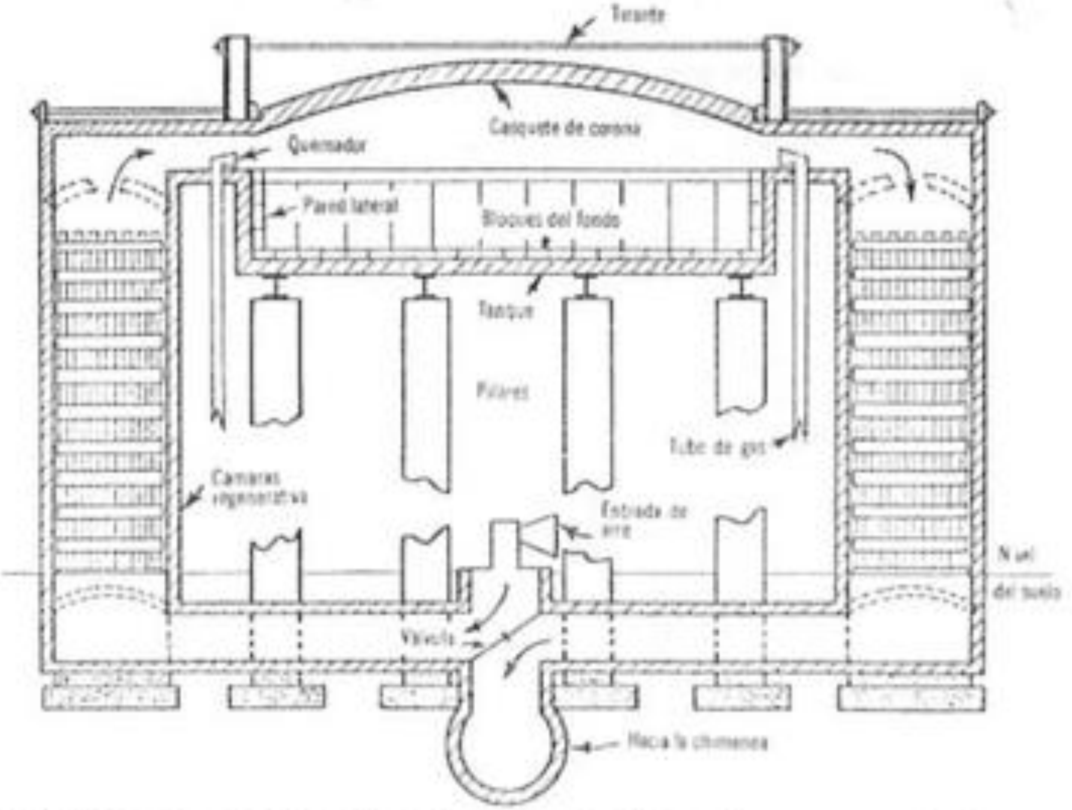


Fig. 11.2 Corte transversal de un horno de tanque para vidrio en el que se muestran las cámaras regenerativas.

de vidrio.[8] Los hornos de tanque pequeños se conocen como tanques de día y proporcionan la demanda de un día, de 1 a 10 t de vidrio fundido. Se calientan electrotérmicamente o con gas.

Los tipos precedentes se conocen como *hornos regenerativos* y operan en dos ciclos con dos conjuntos de cámaras con estrías. Los gases inflamados, después de haber cedido parte de su calor al pasar a lo largo del horno que contiene el vidrio fundido, van hacia abajo a través de un conjunto de cámaras apiladas, con enladrillado o con estriado abierto. Gran parte del contenido de calor sensible de los gases es eliminado en esta forma, pues el ladrillo a cuadros alcanza temperaturas que llegan a 1500°C cerca del horno, y a unos 650°C del lado de la salida. En forma simultánea, el aire se precalienta al pasar a través de la otra cámara regenerativa, previamente calentada, y se mezcla con el gas del combustible quemado,[9] con lo que resulta una llama con una temperatura superior a la que se habría obtenido si el aire no se hubiera precalentado. A intervalos regulares de 20 a 30 minutos, el *flujo* de la mezcla aire-combustible, o el ciclo, se invierte, y entra al horno desde el lado opuesto a través del jaquelado previamente calentado, pasando a través del jaquelado original, ahora ya considerablemente enfriado. Se ahorra mucho calor mediante este principio regenerativo, y se alcanza una temperatura mayor.

[8] Véase Refractarios electromoldeados en el Cap. 9.

[9] Si el combustible es pobre, también se precalienta, pero esto se hace rara vez si se emplea un combustible de mayor energía, como el gas natural o el petróleo.

La temperatura de un horno que apenas esté iniciando la producción puede elevarse sólo en ciertos incrementos cada día, dependiendo de la capacidad del refractario que se emplee para soportar la expansión. Una vez que el horno regenerativo ha sido calentado, se mantiene una temperatura de, cuando menos, 1200°C en todo momento. La mayor parte del calor se pierde por radiación del horno, y una cantidad mucho más pequeña se gasta realmente en la fusión. No obstante, a menos que se permita que las paredes se enfríen algo por radiación, su temperatura se elevaría tanto que el vidrio fundido se disolvería o las corroería. Para reducir la acción del vidrio fundido, a menudo se colocan tubos con agua para enfriar en las paredes del horno.

MOLDEADO O FORMADO. Se puede dar forma al vidrio por medio de máquinas o con moldeado a mano. El factor más importante que debe tomarse en cuenta en el *moldeado a máquina* es que el diseño de la máquina de vidrio debe permitir que el artículo sea completado en unos cuantos segundos. Durante este tiempo, relativamente corto, el vidrio pasa de líquido viscoso a sólido claro. Por lo tanto, se puede apreciar fácilmente que los problemas de diseño que deben resolverse, como el flujo de calor, estabilidad de los metales y espacio libre entre los cojinetes, son muy complicados. El éxito de estas máquinas constituye un notable tributo a los ingenieros del vidrio. En la exposición que sigue se describen los tipos más comunes de vidrio formado mecánicamente, por ejemplo, vidrio para ventanas, vidrio plano, vidrio flotado, botellas, focos, y tubería.

Vidrio para ventanas. Durante muchos años, el vidrio para ventanas se fabricó mediante un proceso manual extremadamente arduo, que implicaba la recolección de un trocito de vidrio en el extremo de una caña de vidriero, y soplarlo hasta hacer un cilindro. Los extremos de éste se cortaban, y el cilindro hueco se abría, se calentaba en un horno y se aplanaba. Este tedioso proceso manual ha sido ahora sustituido enteramente por procesos continuos o por sus modificaciones, el proceso Fourcault y el de flotación, que se describen en el diagrama de flujo de la figura 11.1.

En el proceso *Fourcault*, una cámara de arrastre se llena con vidrio proveniente del tanque de fusión. El vidrio es atraído verticalmente desde el horno, a través de un dispositivo llamado "débiteuse" por medio de una máquina de arrastre. La débiteuse consiste en una artesa refractaria con una ranura en la parte central, a través de la cual fluye el vidrio continuamente, hacia arriba, cuando la artesa se encuentra parcialmente sumergida. Un anzuelo metálico, que se introduce en el vidrio a través de la ranura, al mismo tiempo que se baja la débiteuse, comienza a tirar a medida que el vidrio empieza a fluir. El vidrio es tirado hacia arriba, en forma de listón, continuo tan rápidamente como fluye a través de la ranura, y su superficie se enfría por medio de serpentines de agua adyacentes. El listón, cuando todavía se mueve verticalmente y está soportado por medio de rodillos, pasa a través de una chimenea de templado de 7.5 m, o de un horno de templado. Al salir de este último, el vidrio se corta en hojas del tamaño deseado y se envía al clasificado y al cortado. Esto se muestra en las figuras 11.1 y 11.3.

En las Industrias PPG se opera con un proceso de Fourcault modificado, en el que se produce el vidrio *Pennvernon*. Se hacen hojas de vidrio de 3 m de ancho y hasta de 0.55 ... variando la velocidad de tiro desde 96 cm/min para resistencia

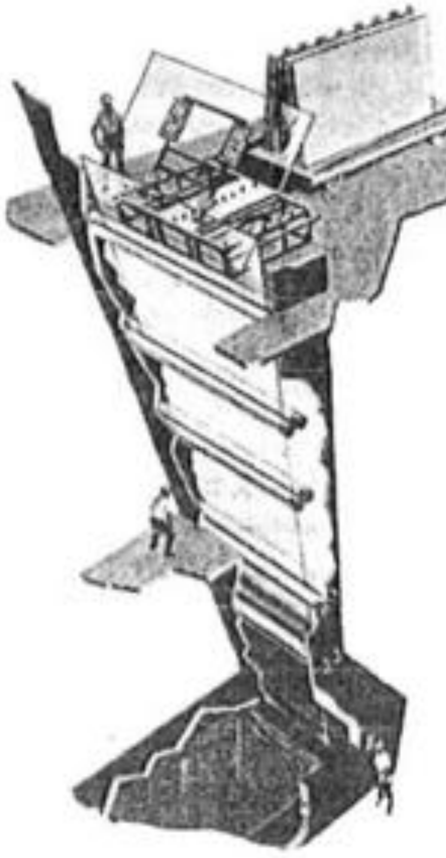


Fig. 11.3 Diagrama de flujo ilustrado de un proceso de Fourcault modificado para vidrio plano. Aquí, el vidrio es estirado en forma continua verticalmente por medio de rodillos, a través del horno de templado y hacia el cortador automático. (*American Saint Gobain Corp.*)

sencilla,[10] hasta 30 cm/min para el de 0.55 cm. En este proceso se sustituye la débiteuse flotante por una barra de tiro sumergida para controlar y dirigir la hoja. Después de tirar de él verticalmente una distancia de 8 m, la mayor parte de la cual está dentro del horno de templado, el vidrio se corta. Para espesores de resistencia superior a la sencilla y a la doble, se da un segundo templado, dentro de un horno de templado horizontal, estándar, de 36 m.

Vidrio plano. Entre 1922 y 1924, la Ford Motor Co. y las industrias PPG desarrollaron, en forma independiente, un proceso automático continuo para hacer vidrio desbastado por rodillos en una banda continua. El vidrio se funde en grandes hornos continuos que soportan 1000 toneladas o más. Las materias primas se alimentan por un extremo del horno y el vidrio fundido, a una temperatura muy alta, de 1595°C, pasa a lo largo de la zona de refinación y sale por el extremo opuesto en un flujo ininterrumpido. El vidrio fundido proveniente de la amplia salida refractaria, pasa entre dos rodillos formadores enfriados por agua, que le dan la configuración de banda plástica. Esta banda es tirada hacia abajo sobre una serie de rodillos más pequeños, enfriados por agua, que corren a una velocidad superficial ligeramente superior a la de los rodillos formadores. El efecto de estiramiento de las diferentes velocidades y el encogi-

[10]El vidrio de ventana de resistencia sencilla tiene un espesor de 2.2 a 2.5 mm; el vidrio de doble resistencia mide entre 3 y 3.35 mm.

miento del vidrio a medida que se enfría, aplanan la banda conforme va entrando al horno de templado. Después del templado, la banda puede cortarse en hojas para su pulido y lustrado, o puede avanzar automáticamente 50 y hasta 100 m, pasando por el templado, pulido, lustrado e inspección, antes de llegar a las máquinas cortadoras, en las que se reduce para hacer placas comerciales. El pulido y el lustrado eliminan, más o menos, 0.8 mm de vidrio de cada superficie. Alrededor de 30 años después, este sistema fue modificado sustancialmente por el pulido y lustrado de ambos lados de la banda continua, en forma simultánea.

Vidrio flotado.[11] El vidrio flotado fue desarrollado por Pilkington Brothers en Inglaterra. Representa una mejora fundamental en la manufactura de vidrio plano de alta calidad. Desde hace mucho tiempo se sabe que un vidrio pulido a fuego tiene un coeficiente de reflexión, y cualidades de uso superiores. En el proceso de flotación se emplea el sistema de fusión con horno de tanque (Fig. 11.2) en el que las materias primas se alimentan por un extremo del horno y el vidrio fundido pasa a través de la zona de refinación dentro de un canal angosto que conecta el horno con el baño (Fig. 11.4 y 11.5). La velocidad del gasto se controla en forma precisa elevando o bajando automáticamente una compuerta que extiende el canal. El vidrio fundido es conducido encima y a lo largo de la superficie de un estanque de estaño fundido en una atmósfera no oxidante, en condiciones de temperatura estrictamente controladas. El calentamiento controlado funde las irregularidades y produce un vidrio con ambos lados planos y paralelos.

En 1975, las Industrias PGG[12] lograron una mejora sustancial al proceso Pilkington al hacer que la corriente de vidrio fundido proveniente del horno de fusión fuera del ancho deseado (por lo general, unos 4 m) a medida que fluía sobre el baño fundido. Esto disminuye los efectos del flujo desde una masa gruesa, deformada hacia la hoja, lo que introduce distorsión óptica.

El vidrio es enfriado mientras se encuentra todavía en el metal fundido, hasta que las superficies son lo suficientemente duras para entrar al horno de templado sin que los rodillos del horno echen a perder la superficie del fondo. Se pueden producir alrededor de 50 000 m²/día de vidrio flotado, con espesores que van de 3 hasta 19 mm, y con anchuras de 3 a 3.5 m. Este proceso ha eliminado prácticamente la producción de vidrio plano pulido y lustrado.

Vidrio alambrado y decorado. En la manufactura del vidrio decorado, el vidrio fundido fluye sobre el borde del horno y pasa entre unos rodillos metálicos en los que se ha grabado o troquelado cierto dibujo. Los rodillos forman el vidrio y le imprimen el dibujo en una sola operación. Este vidrio difunde la luz y asegura cierta cantidad de privacía, por lo que se recomienda para emplearse en cuartos, puertas y duchas. Estos vidrios pueden reforzarse con alambre durante la formación inicial para cubrir necesi-

[11]Pilkington, Flat Glass: Evolution and Revolution over 60 Years, *Glass Technol.* 17 (5) 82 (1976).

[12]ECT, 3d ed., vol. 11, 1980.

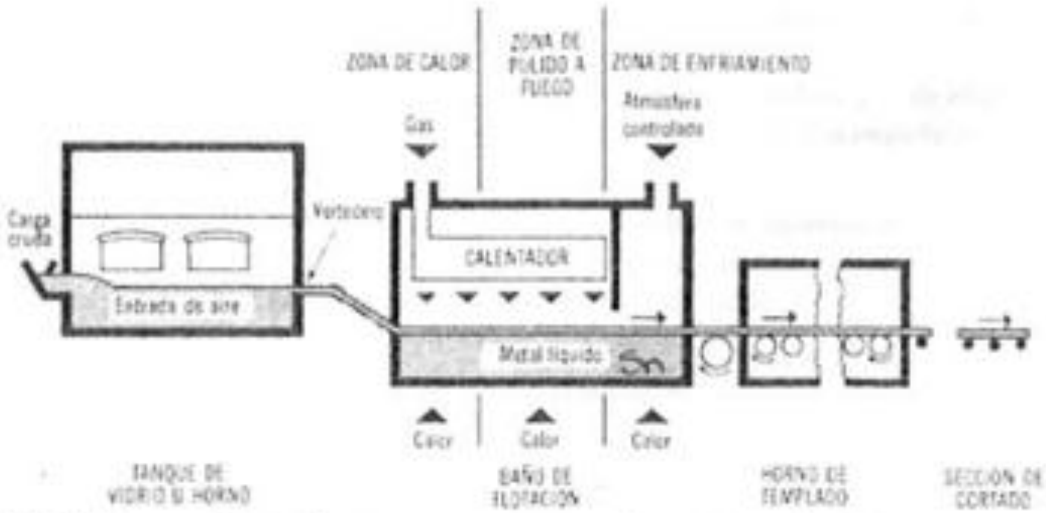


Fig. 11.4 Diagrama de flujo de un proceso continuo para la manufactura de vidrio flotado. *(PPG Industries.)*

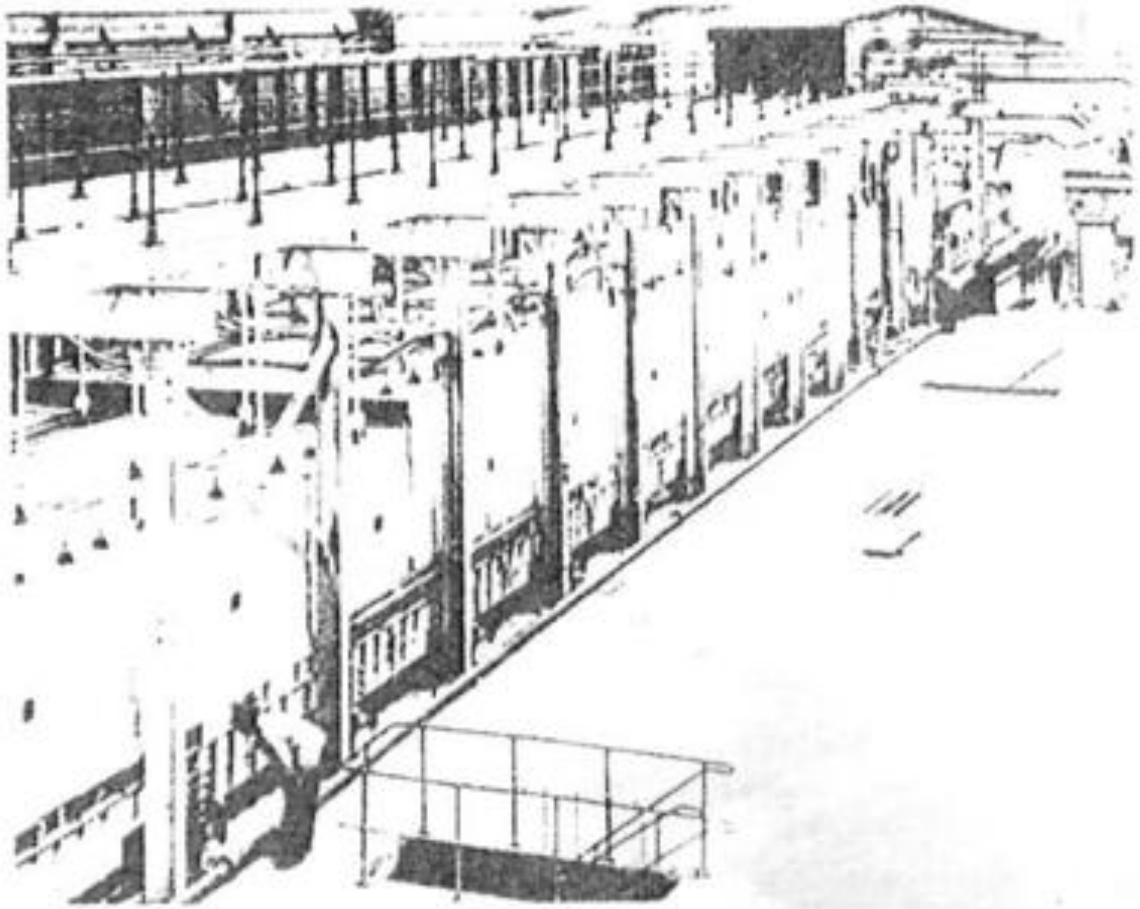


Fig. 11.5 Fotografía de la sección de baños de flotación Pilkington en la que la tira de vidrio de 2.5 m de ancho es formado en el proceso de vidrio flotado de Pilkington Bros. en su planta de St. Helens, Lancashire, Inglaterra. Las temperaturas de operación en la sección de fundido van de más o menos 1500 a 1200°C. (*Chem. Eng.* 71 (3) 38 (1964).) (Cortesía de *Pittsburgh Plate Glass Co.*)

dades especiales de seguridad, por ejemplo, para las ventanas cerca de salidas contra incendios. Ambas operaciones se muestran en la figura 11.6.

Vidrio soplado. El soplado del vidrio, una de las artes más antiguas, hasta el siglo pasado dependía exclusivamente de los pulmones humanos como potencia para formar y moldear el vidrio fundido. Sin embargo, los requerimientos modernos para el vidrio soplado exigieron el desarrollo de un método más rápido y más barato de producción.[13] La fabricación de botellas a máquina es sólo una operación de vaciado en la que se utiliza aire a presión para crear un hueco. Hay varios tipos de máquinas que producen "parisóns", botellas parcialmente formadas o blancos de botellas. Uno es del tipo de alimentación por succión que se emplea con ciertas variaciones, en la producción de focos y de vasos. Otro es del tipo de alimentación por gotas, que se ha aplicado a la manufactura de todo tipo de artículos hechos por prensado, soplado o por una combinación de "prensado y soplado".

En el tipo de alimentación por succión, el vidrio contenido en un tanque circular giratorio, de poco fondo, es arrastrado por succión hacia los moldes. Entonces, el molde se balancea alejándose de la superficie del vidrio, se abre, y cae lejos, dejando el "parisón" sostenido por el cuello. El molde de botella sube entonces, colocándose en posición alrededor el "parisón", y un chorro de aire comprimido hace que el vidrio fluya hacia dentro del molde. Este último se mantiene alrededor de la botella hasta que se lleve a cabo otra operación de reunión; entonces suelta la botella y se levanta para cerrarse alrededor de un "parisón" fresco. Las operaciones son completamente automáticas, y con frecuencia se alcanzan velocidades de 60 unidades por minuto.

[13] Scholes and Greene, *Modern Glass Practice*, Cahners, Boston, Mass., 1975, chap. 15.

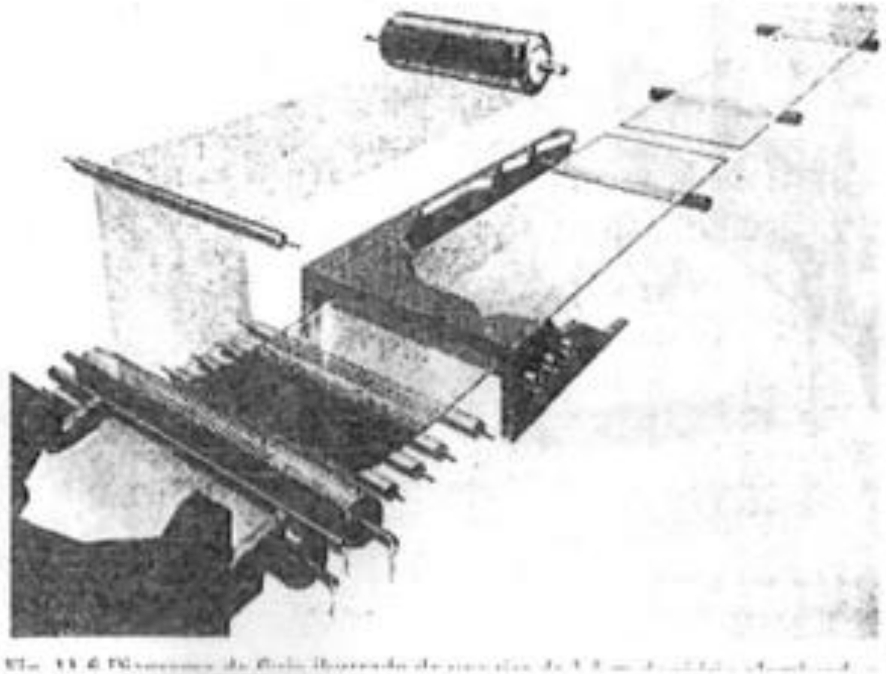


Fig. 11.6 Diagrama de flujo ilustrado de [illegible]

El alimentador por gotas representa uno de los desarrollos más importantes en el trabajo automático del vidrio. En esta operación, el vidrio fundido fluye desde el horno a lo largo de un canal en cuyo extremo se halla un orificio. El vidrio gotea a través del orificio y es cortado en gotas del tamaño exacto deseado por medio de unas cizallas mecánicas. Se envía por un embudo hacia dentro del molde del "parisón", con lo que se inicia la formación de la botella en una posición invertida, como se muestra en la figura 11.7. Un pasador de cuello sube y se coloca en posición, mientras que otro émbolo cae de la parte superior, sobre el cual el aire comprimido en el "chorro de asentamiento" empuja al vidrio para que entre en la forma acabada del cuello. El molde se cierra en la parte superior (el fondo de la botella), se retira el pasador del cuello, y se inyecta aire en el "contrachorro" a través del cuello recién formado para formar la cavidad interior. El molde del "parisón" se abre, y el "parisón" se invierte cuando pasa a la siguiente estación, de modo que la botella parcialmente formada se encuentra entonces hacia arriba. El molde de soplado se cierra alrededor del "parisón", el cual se calienta durante breve tiempo. Entonces se inyecta aire para el soplado final para dar forma simultáneamente a las superficies interior y exterior de la botella. El molde de soplado se retira girándolo, y la botella se dirige hacia el horno de templado.

Las máquinas automáticas de soplado de botellas consisten, por lo general, en dos mesas circulares, conocidas como mesa del *molde del "parisón"* y mesa de *soplado*. A medida que el vidrio se mueve alrededor de la periferia de la mesa, se llevan a cabo las diferentes operaciones descritas antes. El movimiento de la mesa es controlado por aire comprimido que opera unos pistones alternativos, y las diferentes operaciones que se desarrollan en la mesa son coordinadas con el movimiento de la mesa por un mecanismo de tiempo accionado por un motor. Este último dispositivo constituye una de las partes más importantes y caras del equipo.

Focos eléctricos. El soplado de un foco delgado difiere de la manufactura de una botella en que el tamaño y la forma del foco son determinados inicialmente por el chorro de aire mismo y no por el molde. El vidrio fundido fluye a través de una abertura anular en el horno y va hacia abajo entre dos rodillos enfriados por agua, uno de los cuales tiene depresiones circulares que causan hinchamientos en la banda de vidrio que coinciden con unos agujeros circulares que están en un transportador horizontal de cadena sobre el que pasa el vidrio a continuación. El vidrio se hunde en estos agujeros por su propio peso. Debajo de cada agujero hay un molde rotatorio. Unas toberas de aire bajan sobre la superficie de la banda, una encima de cada protuberancia del vidrio o de los agujeros del transportador. A medida que la cinta se desplaza, estas toberas soplan un golpe de aire que forma un glóbulo preliminar en la cinta. El molde giratorio se eleva ahora, y un segundo golpe de aire, de presión considerablemente menor que el primero, da forma al glóbulo dentro del molde y forma el foco. El molde se abre, y un pequeño martillo suelta al foco separándolo de la cinta. Los focos caen en el transportador que los lleva a la rejilla del horno de templado, donde se deslizan con el cuello hacia abajo, entre dos tiras verticales paralelas que los soportan mientras son templados. El tiempo total para toda la serie de operaciones, incluyendo el templado, es alrededor de 8 min. Se han logrado máquinas con velocidades hasta de 2000 focos por minuto.

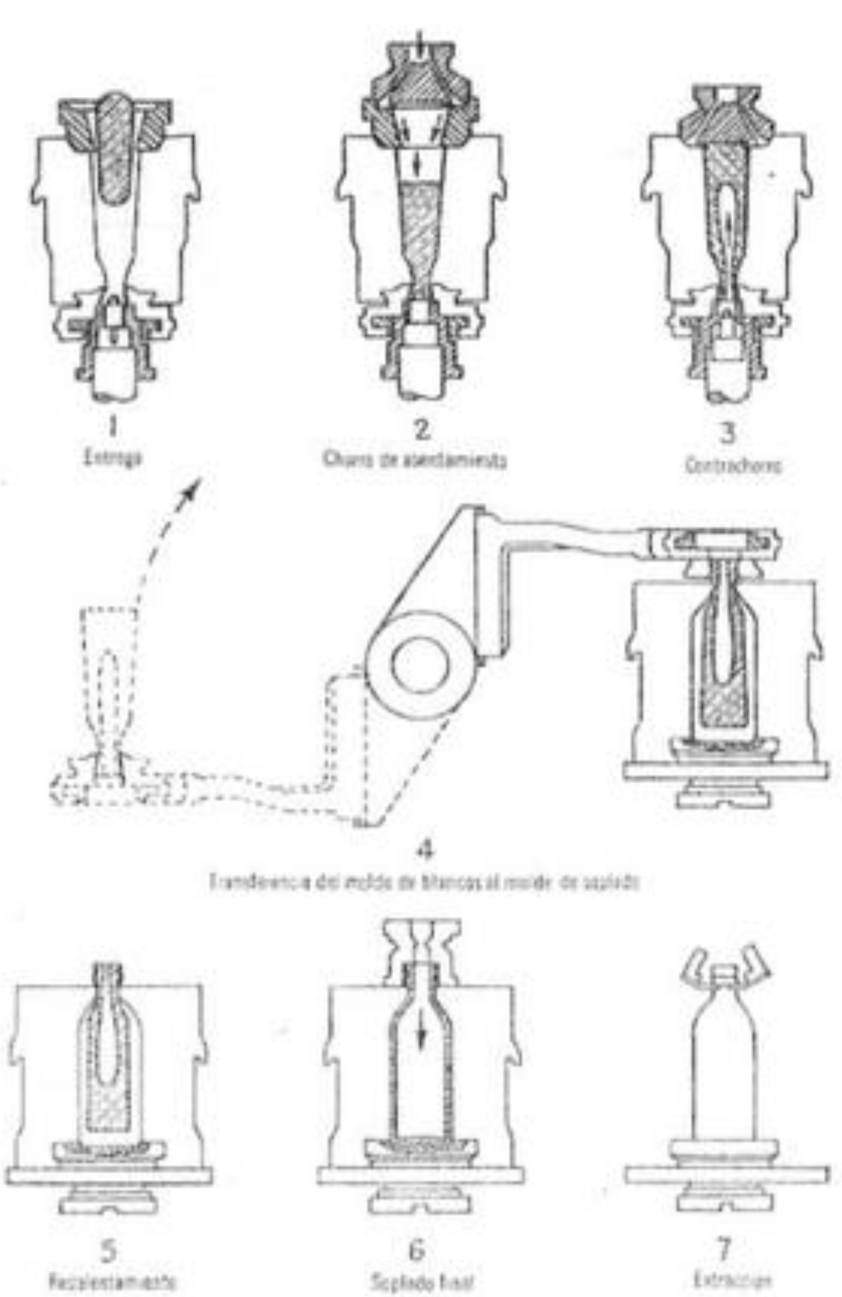


Fig. 11.7 Manufactura automática de botellas por medio de una máquina I.S. *(Glass Packer.)*

ce la imagen; la envoltura, y el cañón de electrones. El fósforo se aplica a la pantalla frontal de la envoltura por sedimentación o por empolvado. La fabricación de la envoltura de vidrio era difícil, hasta que se inventó el vaciado centrífugo, en el que se emplea un molde giratorio para producir una pared con un espesor mucho más uniforme. Las partes de vidrio se pegan por medio de una llama de gas o gas y electricidad. Para los cinescopios de receptores de televisión *a color*, el fósforo se aplica a la superficie interior de la pantalla. Detrás de la pantalla se monta una máscara perforada para dirigir correctamente los haces de electrones. La elevada temperatura que se necesita para el sellado no puede emplearse aquí, ya que causaría el deterioro del fósforo.

Tubería de vidrio. En el proceso Danner, el vidrio fundido fluye sobre el extremo superior de una barra hueca de arcilla, giratoria, inclinada a unos 30°. Se sopla aire a través de ella y el vidrio que hay en la barra fluye lentamente hacia el extremo del fondo, de donde se tira de él para formar un tubo. Un par de correas enganchan la tubería, sacándola a una velocidad uniforme. El diámetro y espesor de la pared se controlan por la temperatura, la velocidad de extracción y el volumen de aire que se sopla dentro de la barra. La tubería no requiere templado.

Los platos de vidrio para torre y los casquetes de burbujeo, los prismas, y la mayor parte del vidrio óptico, así como la mayor parte de los enseres de cocina, aislantes, algunos vidrios de color, los vidrios arquitectónicos y muchos artefactos similares, se *moldean a mano*. El proceso consiste esencialmente en extraer cierta cantidad de vidrio, conocida como *unión*, del recipiente o tanque, y llevarla al molde. En este caso, la cantidad exacta de vidrio que se requiere se corta con unas tijeras, y el ariete del molde se lleva a la posición final a mano o con presión hidráulica. Cierto moldeado de vidrio se lleva a cabo por medio de métodos semiautomáticos, que son una combinación de los procesos de moldeado a máquina y a mano que se describieron antes. Los matraces volumétricos y las secciones cilíndricas de Pyrex para torres se fabrican de esta manera.

TEMPLADO. Para reducir la tensión, es necesario *templar todos los objetos de vidrio*, ya sea que hayan sido formados por métodos manuales de moldeo o a máquina. En resumen, el templado comprende dos operaciones: (1) mantener una masa de vidrio por encima de cierta temperatura crítica durante el tiempo suficiente para reducir la tensión interna, haciéndola fluir plásticamente hasta un valor inferior a un máximo predeterminado, y (2) enfriar la masa hasta la temperatura ambiente con bastante lentitud para mantener la tensión por debajo de este máximo. El horno de templado no es más que una cámara de calentamiento cuidadosamente diseñada en la cual la velocidad de enfriamento puede ser controlada a fin de cumplir con los requisitos precedentes. El establecimiento de una relación cuantitativa[14] entre la tensión y la birrefringencia causada por la tensión, ha permitido a los especialistas en la tecnología del vidrio diseñar vidrio que cumpla con ciertas condiciones de tensión mecánica y térmica. Con los datos anteriores como base, los ingenieros han producido equipo para templado continuo, con regulación automática de la temperatura y con circulación controlada, lo que permite un templado mejor con un costo menor en combustible y con menor pérdida de producto.

ACABADO. Todos los tipos de vidrio templado deben pasar por ciertas operaciones de acabado que, aunque son relativamente simples, tienen mucha importancia. Entre ellas están la limpieza, el esmerilado, pulido, cortado, pavonado, esmaltado, clasificado y calibrado. Aunque no todas se requieren para cada objeto de vidrio, una o más son necesarias casi siempre.

[14]Shand, op. cit., pp. 103-109

PRODUCCIÓN DE VIDRIOS ESPECIALES

La investigación y el desarrollo son la base de los tipos nuevos y mejorados de vidrio, así como de sus propiedades. En esta sección se describen algunos de estos nuevos productos.

VIDRIO DE SÍLICE FUNDIDA. El vidrio de sílice fundida o de sílice vítrea, se puede hacer fundiendo sílice pura, pero usualmente estos productos tienen burbujas y es difícil fabricarlos en forma transparente. Este vidrio es manufacturado ahora por Corning[15] mediante la pirólisis de alta temperatura en fase vapor del tetracloruro de silicio. Este tipo de proceso se presenta naturalmente para un control que permite una SiO_2 químicamente pura. La sílice cruda producida de esta manera se halla en forma de placas, o de peras. La alta temperatura de la reacción tiende a extraer los contaminantes no deseados, dejando en la sílice fundida impurezas del orden de 1 parte en 100 millones. Este vidrio de sílice fundida tiene propiedades notables (Tabla 11.3) y posee una absorción ultrasónica más baja que cualquier otro material. Debido a su baja expansión térmica se emplea para espejos de telescopios, por ejemplo, el espejo de 158 cm para un telescopio del Observatorio Naval de Estados Unidos.

VIDRIO RICO EN SÍLICE. Este producto, conocido como Vycor,[16] constituye un importante avance hacia la producción de un vidrio que se acerque al de sílice fundida por su composición y propiedades. Esto se ha logrado al evitar las limitaciones anteriores en la fusión y en el formado. Los artículos acabados contienen aproximadamente 96% de sílice y 3 % de óxido bórico, y el resto es alúmina y álcali. Algunas composiciones de vidrios de borosilicato con un contenido de sílice de alrededor de 75% se emplean en las primeras etapas del proceso, en las que los vidrios se funden y moldean. Después del enfriamiento, los artículos se someten a un tratamiento por calor y al templado, lo que induce al vidrio a separarse en dos fases físicas bien marcadas. Una de estas fases es tan rica en óxidos bórico y alcalinos que se disuelve de inmediato en soluciones de ácido caliente, mientras que la otra es rica en sílice y, por lo tanto, insoluble en estas soluciones. El artículo de vidrio se sumerge en un baño de ácido clorhídrico al 10% (98°C) durante el tiempo suficiente para permitir que la fase soluble sea virtualmente lixiviada en su totalidad. Se lava perfectamente para eliminar cualquier traza de la fase soluble, así como las impurezas, y se somete a otro tratamiento por calor que sirve para deshidratarlo y para convertir la estructura de las celdas en la de un vidrio vítreo no poroso. En el curso de estos procesos, el vidrio sufre un encogimiento en sus dimensiones lineales que alcanza el 14% de su tamaño original. En la tabla 11.3 se comparan sus propiedades con las de otros vidrios. Este método de manufactura del vidrio da un producto que puede calentarse hasta el rojo cereza y sumergirse después en agua helada sin ningún efecto adverso. Asimismo, este vidrio tiene gran durabilidad química y es extremadamente estable frente a todos los ácidos, excepto el fluorhídrico

[15] ECT, 3d ed., vol. 11, 1980, pp 807-880.

[16] Corning Glass Works, U.S. Patent 2,106,744 (1938), and 2,221,709 (1940).

Tabla 11.3 Propiedades comparativas de algunos vidrios

	Cal común	Borosilicato Pyrex	Vycor, con 96% de sílice	Sílice fundida	Pyroceram
Punto de ablandamiento °C	715	746	1530	1525	1250
Punto de templado °C	527	450	1020	1085	
Gravedad específica	2.50	2.25	2.18	2.20	2.60
Módulo de Young GPa	70		68		

FUENTE: ECT, 3a ed., vol. 11, 1980, p. 850.

que, sin embargo, ataca a este vidrio en forma mucho más lenta que a los otros. Su encogimiento es también proporcionalmente por igual, de modo que la forma original se conserva.

VIDRIOS COLORIDOS Y RECUBIERTOS. Aunque durante muchos siglos se utilizaron sólo para la decoración, los vidrios transparentes de colores son esenciales en la actualidad, para propósitos técnicos o científicos y se producen en varios cientos de colores. Los vidrios de colores pueden ser de alguno de los tres tipos siguientes: a) El color se produce mediante la absorción de algunas frecuencias de luz por algunos agentes disueltos en el vidrio; Los agentes colorantes de este grupo son los óxido de los elementos de transición, especialmente los del primer grupo, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, y Cu. Esta clase se puede subdividir en la de aquellos en los que el color se debe al medio químico estructural, y la de aquellos en los que el color se debe a diferencias en el estado de oxidación. Como un ejemplo de la primera, el NiO disuelto en vidrio de sodio-plomo proporciona un color café, pero en vidrio de potasa da color heliotropo. En este último, los óxidos de cromo producen colores que van del verde al naranja, según la proporción del óxido básico Cr_2O_3 respecto al óxido ácido y de la composición del vidrio, por ejemplo, de si éste es básico o ácido. b) El color es producido por partículas coloidales precipitadas dentro de un vidrio originalmente incoloro mediante un tratamiento térmico. El ejemplo clásico es la precipitación de oro coloidal, que produce un vidrio color rubí dorado. c) El color es producido por partículas microscópicas o más grandes que pueden ser ellas mismas coloridas, como los rojos de selenio (SeO_2) que se emplean en los vidrios para semáforos, pantallas de linternas, etc., o bien, las partículas pueden ser incoloras y dan lugar a vidrio opalescente.

Los vidrios recubiertos se fabrican depositando películas metálicas trasparentes en la superficie de vidrio incoloro o de color. Las películas se preparan para que proporcionen algunas características de transmisión o de reflexión, que en la actualidad son importantes para el arquitecto.

Los vidrios *opalescentes o translúcidos* son claros cuando están fundidos, pero se vuelven opalescentes a medida que el vidrio va tomado forma, debido a la separación y a la suspensión en ellos de partículas diminutas de varios tipos, tamaños y densidades que dispersan la luz que los atraviesa.

A menudo, el vidrio opalescente se produce moliendo cristales no metálicos de partículas nucleadas de plata, que se producen a partir de un vidrio originalmente claro que contenga plata. Este vidrio se emplea para obtener efectos arquitectónicos, por ejemplo, en persianas de ventanas, para la transmisión de longitudes de onda específi-

VIDRIOS DE SEGURIDAD. Los vidrios de seguridad[17] pueden agruparse en dos clases generales: vidrios de seguridad laminados y vidrios de seguridad reforzados por calor (o templados) o endurecidos por encajonamiento. El vidrio alambrado puede considerarse también como de seguridad (Fig. 11.6).

El *vidrio de seguridad laminado*, que es el que más se emplea en Estados Unidos, consiste en dos hojas o láminas delgadas de vidrio, cada una de un espesor aproximado de 3 mm, con una hoja de material plástico no quebradizo entre las dos. El plástico y el vidrio se lavan, y se aplica un adhesivo al vidrio (si el plástico que se utiliza lo requiere, lo cual no es siempre el caso). Las hojas de vidrio y de plástico se prensan juntas bajo un calor moderado para sellar los bordes. El vidrio se somete a temperaturas moderadas y a presiones hidráulicas en un autoclave, con el fin de llevar toda la intercapa a un contacto íntimo, después de lo cual se pueden sellar los bordes de este emparedado con algún compuesto resistente al agua.

El vidrio que se emplea en la producción del vidrio de seguridad laminado tiene las mismas propiedades físicas del vidrio común, por lo que las características propias de la seguridad dependen únicamente de la capacidad de la intercapa de plástico para sostener los fragmentos causados por la rotura accidental del vidrio mismo. El primer plástico que se utilizó comercialmente fue el nitrato de celulosa, que fue reemplazado por el acetado de celulosa. Ahora, prácticamente en todo el vidrio de seguridad laminado se emplea una resina de polivinil butiral. Este plástico vinílico es más elástico que el acetato de celulosa, ya que se estira a tensiones relativamente bajas hasta alcanzar su límite elástico, después del cual es necesaria una tensión adicional considerable para hacerlo fallar. Se mantiene claro e incoloro en cualquier condición en que se use, no lo afecta la luz solar y no necesita adhesivos o compuestos resistentes al agua en su manufactura.

El *vidrio templado o reforzado*,[18] es muy fuerte y duro. Se utiliza para puertas y ventanillas de automóviles y para tuberías. Posee altas tensiones internas y si la superficie se rompe, se hace añicos. Su fabricación implica un templado con calor controlado mediante el cual las tensiones no uniformes en el vidrio son reemplazadas por tensiones controladas, unformes y de bajo nivel. Este vidrio es, en realidad, muy fuerte ante la compresión y muy débil a la tensión. El *templado físico* es fruto del estudio del templado y menos drástico que el proceso de enfriamiento utilizado durante mucho tiempo para hacer las pastillas Príncipe Ruperto. El recipiente o lámina de vidrio ya formado que va a reforzarse por templado se calienta a cierta temperatura, por ejemplo, 425°C, justo por debajo de su punto de ablandamiento, y luego se enfría en aire, sal fundida o aceite. Durante este templado, se presenta un efecto de emparedado cuando el exterior, o cáscara, del vidrio se enfría rápidamente y se endurece, y el interior se enfría más lenta y continuamente, y se contrae después de que el exterior se ha vuelto rígido. Así, el interior tira de la superficie *exterior, comprimiéndola*, mientras que el *interior* desarrolla una *tensión* compensatoria, aumentando en tres veces la resistencia. El chemcor[19] es un vidrio *reforzado químicamente* que incluso puede llegar a tener

[17]Randolph, Evolution of Safety Glass, *Mod. Plast.* 18 (10)31 (1941); cf. Weidlein, History and Development of Laminated Safety Glass, *Ind. Eng. Chem.* 31 563 (1939).

[18]Olcott, Corning Glass Co., Chemical Strengthening of Glass, *Science* 140 1189 (1963).

[19]Corning Chemical Engineering Achievement, *Chem. Eng.* 70 (23) 233 (1963); 71 (1) 36 (1964).

una resistencia entre tres a cinco veces la de los productos templados físicamente. Éste duplica las tensiones por medios físicos que se acaban de describir (el enfriamiento controlado). Esto se ha hecho por intercambio biónico con la capa externa del vidrio sumergiendo un vidrio de sodio en un baño de sal fundida de litio, lo que produce un vidrio de litio en la superficie y un vidrio de sodio en el interior. Esta sustitución alcalina da como resultado un producto con la superficie bajo compresión, ya que el vidrio de litio tiene un coeficiente de expansión más bajo y por lo tanto se encoge menos cuando se enfría que el vidrio interior de sodio. El vidrio templado de esta manera puede ser doblado y torcido. No se fractura tan fácilmente como el vidrio común, y las pruebas indican que los servicios de mesa vendidos como Centura, fabricados por templado químico, son de menor peso y tres veces más fuertes que los ordinarios.

FOTOFORME. El vidrio fotoforme es un vidrio fotosensible que es, en esencia, un silicato de litio modificado por óxidos de potasio y aluminio, y que contiene trazas de compuestos de cerio y de plata como ingredientes fotosensibles. Al ser expuesta a la luz ultravioleta, se forman núcleos por la plata sensibilizada por el cerio, alrededor de los cuales se forma una imagen de metasilicato de litio que se revela por medio de un tratamiento térmico a cerca de 600°C. El metasilicato de litio, soluble en ácido, puede eliminarse por medio de ácido fluorhídrico al 10%. Si la exposición a la luz se hace a través de un negativo fotográfico a partir de un dibujo, el resultado final es una reproducción en vidrio de gran precisión y con detalles muy complicados. Por ejemplo, las tabletas de circuitos eléctricos en hoja de vidrio pueden hacerse así en forma barata y precisa. El proceso ha sido llamado *maquinado químico* del vidrio.

VIDRIOS FOTOCRÓMICOS DE SILICATO.[20] Los vidrios fotocrómicos de silicato complementan los vidrios fotoformes que acaban de ser presentados, pero poseen las siguientes propiedades poco usuales: *oscurecimiento óptico* en la luz, partiendo del ultravioleta, a través del espectro visible; *blanqueado óptico*, o decoloración en la oscuridad; y *blanqueado térmico* a temperaturas más elevadas. Estas propiedades fotocrómicas son verdaderamente *reversibles* y no están sujetas a la *fatiga*. A decir verdad, algunos especímenes de este vidrio fotocrómico han sido expuestos a miles de ciclos sin ningún deterioro en su desempeño. La explicación científica de este proceso fotocrómico es la manufactura de un vidrio en el cual existen partículas submicroscópicas de haluros de plata, que reaccionan en forma diferente a como lo hacen los haluros de plata fotográficos comunes cuando son expuestos a la luz. Estas partículas diminutas son de unos 5 nm de diámetro y tienen una concentración de más o menos 10^{15} por centímetro cúbico; están encajadas en vidrio rígido, impermeable y químicamente inerte, lo cual asegura que los centros fotolíticos de color no se difundan y se aglomeren para formar partículas de plata más grandes y estables, o que no reaccionen químicamente para producir una descomposición irreversible del haluro de plata, como la que tiene lugar

[20]Armistead and Stookey, Photochromic Silicate Glass Is Sensitized by Silver Halides, *Science* 144 150 (1964).

en el proceso fotográfico cuando se forman partículas de plata mayores y opacas. Estos dos procesos pueden ser ilustrados en un diagrama, como sigue:

PROCESO FOTOGRÁFICO IRREVERSIBLE

$$nAgCl \xrightarrow{\text{Luz}} nAg^0 + nCl^0$$

$\searrow$ $n(Ag^0)$ partícula de plata de imagen latente

PROCESO FOTOCRÓMICO REVERSIBLE

$$AgCl \underset{\text{Luz 2 o calor}}{\overset{\text{Luz 1}}{\rightleftharpoons}} Ag^0 + Cl^0$$ o luz 1 en el exterior, de día; luz 2 en el exterior, de noche

$$Ag^+ + Cu^+ \underset{\text{Luz o calor}}{\overset{\text{Luz}}{\rightleftharpoons}} Ag^0 + Cu^{2+}$$

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS BIBLIOTECA

La reacción fotolítica primaria consiste en la liberación de un electrón del Cl para que sea atrapado por el ion Ag^+, dando como resultado $Ag^0 + Cl^0$. Estos vidrios fotocrómicos se utilizan en los lentes para sol, ventanas e instrumentos y procesos en los que se requiera un control dinámico de la luz solar.

CERÁMICA-VIDRIO.[21] La cerámica-vidrio es un material fundido y formado como vidrio, y que luego es convertido, en gran medida, en una cerámica cristalina por medio de procesos de *desvitrificación controlada*. Los compuestos cerámicos son, a menudo, cuerpos con partículas cristalinas de alto punto de fusión que están unidas en una matriz cristalina, o por fusión de las partículas en las fronteras de sus granos. La matriz vítrea es el resultado de reacciones químicas entre pequeñas cantidades de fundentes incluidos en las materias primas y los constituyentes cristalinos. Este proceso cerámico del vidrio, después de una primera fabricación a máquina en el estado vítreo, es seguido por una nucleación catalítica alrededor de un ingrediente menor, pero importante, como el TiO_2, por medio de un tratamiento térmico. Esto se logra calentando el vidrio entre 30 y hasta 100°C por encima del punto de templado, y manteniéndolo a esta temperatura durante una hora o más. Entonces se hacen crecer cristales en los núcleos, calentando el vidrio a una temperatura entre 750 y 1100°C, que está dentro del intervalo de desvitrificación de la composición particular de que se trate. Estos cristales son mucho más pequeños y uniformes que los de la cerámica convencional. Las propiedades de la cerámica producida a partir de vidrio corresponden más a las de la cerámica que a las de vidrio sin convertir. La cerámica-vidrio posee una rigidez superior, así como otras propiedades mecánicas y térmicas deseables. Los cuerpos suelen ser opacos, lustrosos, blancos o de color, y no porosos; algunas composiciones tienen propiedades eléctricas notables. Las cerámicas de vidrio no porosas, de grano fino, con microestructura cristalina, tienen una resistencia flexional más alta que la de las

[21] ECT, 3d ed., ... 1, 1980, pp. 891-892; Stookey, Glass Chemistry as I Saw It, *CHEM-*

cerámicas convencionales de composición química semejante, y alcanzan 200 MPa y más. Son más refractarias que los vidrios comunes, pero menos que los refractarios comunes de óxido. Pueden soportar temperaturas de 1000 a 1100°C durante más de 1000 h sin sufrir cambios apreciables en sus propiedades. Las formulaciones de baja expansión térmica son prácticamente inmunes al rompimiento por choque térmico. Estos productos pueden fabricarse con tolerancias dimensionales cercanas en una amplia variedad de formas y tamaños, empleando métodos convencionales de formación de vidrio. Se emplean para cúpulas protectoras de antenas, proyectiles dirigidos, en varios dispositivos electrónicos y, con la marca Pyroceram, de Corning, en utensilios para cocinar-servir-congelar.

FIBRA DE VIDRIO. La fibra de vidrio (véase Cap. 35, Fibras sintéticas), aunque no es un nuevo producto, debe el aumento en su utilidad a su extrema finura (con frecuencia, de alrededor de 10 μm, aunque puede bajarse hasta 5 μm o menos). Se puede estirar para hacer hilos, o soplarla para hacer capas aislantes, cintas y filtros para aire. Las fibras estiradas se utilizan para reforzar diversos plásticos y con el producto obtenido se fabrican tuberías, tanques y artículos deportivos, cañas de pescar y esquíes. Las resinas más comunes que se emplean son las epóxicas y los poliésteres.

Un vidrio especial, de baja sílice, se utiliza para la producción de fibras (Tabla 11.2, no. 16). Se han hecho esfuerzos para producir una fibra para reforzar el hormigón que no sea atacada ni debilitada por los álcalis. Las mejores de estas fibras resistentes al álcali se hacen a partir de vidrio que contiene hasta 17% de ZrO. Este aditivo hace que el vidrio sea muy caro, y también es difícil producir fibras con él. Se dice que las fibras producidas a partir de vidrio de pizarra y piedra caliza son más fáciles de hacer que las fibras de vidrio de circona y que tiene mayor resistencia al álcali.[22]

REFERENCIAS SELECTAS

Babcock, C. L.: *Silicate Glass Technology Methods*, Wiley, New York, 1977.
Bamford, C. R.: *Colour Generation and Control in Glass*, Elsevier, New York, 1977.
Doremus, R. H.: *Glass Science*, Wiley-Interscience, New York, 1973.
Doyle, P. J.: *Glass-Making Today*, Portcullis Press, Ltd. Redhill, Surrey, England, 1980.
Duffy, J. L.: *Glass Technology*, Noyes, Park Ridge, N.J., 1981.
Lowenstein, K. L.: *The Manufacturing Technology of Continuous Glass Fibers*, American Elsevier, New York, 1973.
McMillan, P. W.: *Glass Ceramics*, Academic, London, 1980.
Mohr, J. G. and W. P. Bowe: *Fiber Glass*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1978.
Pye, L. D. et al.: *Borate Glasses, Materials Science Research*, vol. 12, Plenum, New York, 1978.
Pye, L. D.: *Introduction to Glass Science*, Plenum, New York, 1972.
Rawson, H.: *Glass Science and Technology*, Elsevier, North Holland, New York, 1981.
Rothenberg, G. B.: *Glass Technology*, Noyes, Park Ridge, N.J., 1976.
Scholes, S. R. and C. H. Green: *Modern Glass Practice*, 7th ed., Cahners, Boston, Mass., 1975.
Tooley, F. V.: *Handbook of Glass Manufacture*, 2d ed., Books for Industry and Glass Industry Magazine, 1974.
Uhlmann, D. R. and N. J. Kreidl (eds.): *Glass: Science and Technology*, Academic, New York, 1980.

[22] Se comprueba la resistencia a los álcalis de las fibras de pizarra y piedra caliza...

Capítulo **12**

Sal y otros compuestos de sodio

Muchas sales de sodio son absolutamente necesarias para la industria. La mayor parte de ellas provienen directa o indirectamente de la sal común en lo que respecta a su contenido de sodio. En cierto sentido, el sodio puede considerarse sólo como un acarreador del anión más activo, al cual el compuesto deba su importancia industrial. Por ejemplo, en el sulfuro de sodio, es la parte sulfuro la que tiene mayor importancia. En forma semejante, ése es también el caso del tiosulfato y del silicato de sodio. La correspondiente sal de potasio podría utilizarse en la mayor parte de los casos; sin embargo, las sales de sodio pueden obtenerse en forma más barata y con una pureza suficiente para cumplir con las demandas industriales. Además de las sales de sodio que se presentan en este capítulo, algunas sales de sodio se describen en otras partes: el clorato y el perclorato de sodio, en el capítulo 14; el hipoclorito, en el capítulo 13, que incluye varios compuestos alcalinos de sodio; los fosfatos de sodio en el capítulo 16; el nitrato de sodio en el capítulo 18, y el dicromo y el borato de sodio en el capítulo 20.

La producción de sales de sodio en Estados Unidos se presenta en la tabla 12.1

CLORURO DE SODIO O SAL COMÚN

HISTORIA. La industria de la sal es tan antigua como la humanidad. La sal ha sido siempre una parte esencial de la dieta humana. Ha servido como objeto de culto y como medio de trueque, y en el Tíbet y en Mongolia se utilizan terrones de sal como dinero. Algunos gobiernos antiguos emplearon su distribución como arma política, y en los países orientales la sal se gravaba con altos impuestos. La sal es un producto vital básico para la vida, pero es también fuente de muchos de los productos químicos que en la actualidad constituyen el sostén de nuestra compleja civilización industrial. La palabra "salario" se deriva de la palabra "sal".

USOS Y ECONOMÍA. El cloruro de sodio es la materia prima básica de gran cantidad de compuestos químicos, como el hidróxido de sodio, el sulfato de sodio, el ácido clorhídrico, los fosfatos de sodio, y el clorato y el clorito de sodio, y es la fuente de

Tabla 12.1 Producción de sales de sodio en Estados Unidos (miles de toneladas métricas)

	1962	1968	1972	1980
Cloruro de sodio	17 550	36 560	40 520	37 335
Sulfato de sodio, anhidro	187	652	720	467
Sal de Glauber y torta cruda de sal	756	681	473	665
Sulfito de sodio	39	216	100	135
Hidrosulfuro de sodio	18	32	27	18
Hidrosulfito de sodio	23	56	42	50
Silicato de sodio	467	570	597	666

FUENTES: *Chemical Marketing Reporter; Current Industrial Reports* Dept. of Commerce

muchos otros compuestos a través de sus derivados.[1] Prácticamente todo el cloro producido en el mundo se manufactura por electrólisis del cloruro de sodio. La sal se emplea en la regeneración de los ablandadores de agua de zeolita de sodio y tiene muchas aplicaciones en la fabricación de productos químicos orgánicos.

La producción del cloro y del hidróxido de sodio constituye el 50% del uso de la sal en Estados Unidos. La manufactura del carbonato de sodio requiere un 6%; sin embargo, ésta declinará en los años por venir, a medida que el carbonato de sodio natural de Trona aumente su producción y se vayan cerrando cada vez más plantas antiguas de amoniaco-carbonato de sodio, sobre todo porque contaminan los ríos. El empleo en las carreteras constituye el 21%, y la sal para usos alimentarios y las actividades relacionadas con ellos es de alrededor del 3%. Todos los demás requerimientos químicos suman alrededor del 20% del uso total.

La producción mundial de sal en 1980 fue de más de 163 × 10^6 t.[1a] La producción en Estados Unidos fue de 37 × 10^6 t y las importaciones alcanzaron 4.8 × 10^6 t, con un valor combinado de más de 700 millones de dólares. Las reservas son importantes en los principales países productores de sal, pero su cantidad es desconocida.[2] Los océanos ofrecen un abastecimiento adicional de sal casi inagotable.[3] Los precios actuales pueden hallarse en varias publicaciones, incluyendo el *Chemical Marketing Reporter*.

PRODUCCIÓN. Existe sal en todos los puntos de Estados Unidos. En 1980, Louisiana fue el mayor estado productor de sal, con el 31% de la producción total; Texas fue el segundo, con 24%. New York produjo 14%, Ohio 7%, Michigan 6%, Kansas 4% y West Virginia 2%.[4]

La sal se obtiene de tres maneras diferentes, que son: por evaporación solar del agua de mar en la costa del Pacífico o a partir de las salmueras de los lagos salados del oeste; de las minas de sal, y de las salmueras de pozos.[5] La pureza de la sal obtenida a partir de la evaporación del agua salada es, por lo general, de más del 99%. La sal extraída de las minas varía mucho en su composición, lo que depende de la localidad, pero normalmente es de más de 95%. Sin embargo, alguna sal de roca se eleva hasta una pureza de 99.5%. La solución que se obtiene de los pozos tiene a menudo una pureza de alrededor de 98%, lo que depende, en gran medida, de la pureza del agua inyectada en el pozo para disolver la sal del lecho rocoso. Para muchos propósitos, la sal obtenida de las minas y por evaporación directa de las soluciones salinas es lo bastante pura para el uso; no obstante, una porción debe ser purificada para eliminar algunos compuestos, como los cloruros de calcio y de magnesio.

La evaporación solar se utiliza mucho en los climas secos, en donde la tasa de evaporación depende de la humedad del aire, de la velocidad del viento y de la cantidad de energía solar absorbida. San Francisco, el sur de California y el área del Gran Lago Salado son las principales áreas productoras en Estados Unidos. La evaporación solar representa sólo una pequeña parte de la producción total de dicho país, pero es una gran parte de la producción mundial.

En la extracción de la sal de roca se emplean métodos semejantes a los que se utilizan en la del carbón. A medida que la sal es extraída se forman grandes espacios soportados por pilares de sal.

La salmuera de sal se obtiene bombeando agua en un depósito de sal y llevando la salmuera a la superficie. Se emplean dos tubos concéntricos: el tubo central empuja el agua hacia abajo y hace que la salmuera suba a la superficie por el espacio anular que hay entre los dos tubos. No obstante, las paredes más nuevas se perforan frecuentemente hasta la base de la cavidad de la sal, se inyecta agua a presión dentro de un pozo, y la salmuera es extraída de un pozo cercano ejerciendo una presión suficiente sobre el primer pozo para establecer la relación entre los dos pozos. Esto se conoce como fracturación hidraúlica y ha reducido el tiempo requerido para lograr la producción máxima.

El sistema de perol al vacío, como se muestra en la figura 12.1, en el que se utilizan evaporadores de efecto múltiple, es el método más común para producir sal a partir de salmuera. El tipo de evaporador puede variar, pero las unidades modernas son, por lo general, de circulación forzada y están construidas con monel.[6]

[1] Saltmakers Scent New Success, *Chem. Week* **105** (21) 59 (1969).

[1a] t = 1000 kg.

[2] Lefond, *Handbook of World Salt Resources*, Plenum, New York, 1969.

[3] *Statistical Abstracts of the United States*, Dept. of Commerce, Bureau of the Census (yearly).

[4] *Minerals Yearbook 1980*, Dept. of the Interior, Bureau of Mines, vol. 1, 1981.

[5] Morton Decides to Mine Brine, *Chem. Eng. News* **45** (3) 17 (1967).

[6] Evaporation Process Solves Vacuum-Related Problems, *Chem. Eng.* **81** (19) 72 (1974).

Fig. 12.1. Sistema de crisol al vacío para producir sal a partir de salmuera

SULFATO DE SODIO (TORTA DE SAL Y SAL DE GLAUBER)

La producción de la torta de sal, o sulfato de sodio crudo, se divide en forma casi igual entre la de fuentes naturales y la de subproductos de la manufactura del rayón, litio, ácido clorhídrico y productos químicos de cromo. Las salinas del lago Searles en Trona, Calif., las salinas subterráneas en Seagraves y en Brownfield, Tex., y el Gran Lago Salado en Utah corresponden a la producción natural de Estados Unidos. También se importa gran cantidad, sobre todo de Canadá. En 1980, los productores de sulfato de sodio natural abastecieron 525 000 t, las fuentes de subproductos proporcionaron 607 000 t y las importaciones alcanzaron 225 000 t. No obstante, Estados Unidos también exportó 375 000 t.[7] El precio al mayoreo fue de 55 dólares por tonelada métrica.

USOS Y ECONOMÍA. Alrededor del 50% del sulfato de sodio consumido en este país se utiliza en la manufactura de la pulpa kraft. La torta de sal, después de su reducción a sulfuro de sodio o de su hidrólisis hasta un producto cáustico, actúa como una ayuda en la digestión de la pulpa de madera y disuelve la lignina. Alrededor del 38% entra en la composición de los detergentes domésticos, y lo restante tiene usos muy diversos como en el vidrio, alimentos concentrados, colorantes, textiles y medicinas.

PRODUCCIÓN. Las salmueras naturales constituyen el 46% de la producción de sulfato de sodio de tres productores (Fig. 12.2). Recientemente, la fuente de subproducto más importante ha sido la manufactura de productos químicos de cromo (Cap. 20).

Las ecuaciones para la producción de la torta de sal a partir de ácido sulfúrico y sal, por el proceso Mannheim son:

$$NaCl + H_2SO_4 \rightarrow NaHSO_4 + HCl$$
$$NaHSO_4 + NaCl \rightarrow Na_2SO_4 + HCl$$

[7]Sulfates Are Won from Salt Lake, *Chem. Eng.* **78** (1) 46 (1971); Slow Sales Don't Faze Salt-cake Makers, *Chem. Week* **129** (25) 24 (1981).

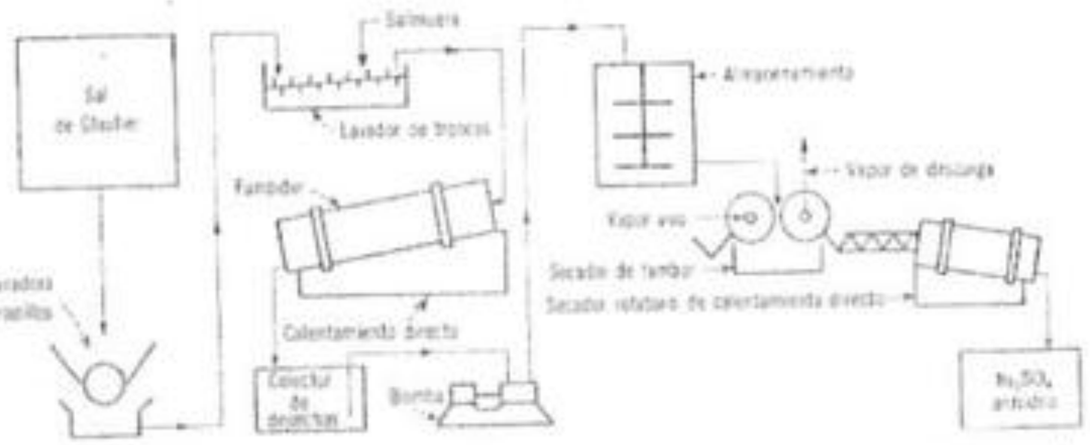


Fig. 12.2. Diagrama de flujo para la producción del sulfato de sodio natural por el procedimiento de tres etapas. NOTA: El 61% de la deshidratación se logra en los secadores de tambor, mientras que 29% se obtiene en los calentadores de calentamiento directo.

El procedimiento para comercializar estas reacciones se describe en el capítulo 20, Ácido clorhídrico. Cuando la temperatura en el horno ha alcanzado el nivel adecuado, se cargan la sal finamente molida y otras materias primas. El horno funciona de manera continua, carga tras carga, hasta que se apaga para limpieza periódica y reparación. La mayor parte de los productos del horno Mannheim se dedica a la manufactura de otros materiales en la misma planta en la que opera el horno.

Otro método para obtener sulfato de sodio de alto grado, que se originó en Europa, es el proceso Hargreaves. La ecuación para la reacción es:

$$4NaCl + 2SO_2 + 2H_2O + O_2 \rightarrow 2Na_2SO_4 + 4HCl$$

Los procesos Mannheim y Hargreaves se emplean en tres plantas.

MANUFACTURA DE LA SAL DE GLAUBER. La sal de Glauber ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$) se obtiene disolviendo la torta de sal en el licor madre, eliminando las impurezas, clarificando y cristalizando. Entonces, la solución se trata con una pasta de cloruro de cal, seguida por leche de cal en cantidad suficiente para neutralizar la solución. Se dejan asentar las impurezas precipitadas de hierro, magnesio y calcio, y la solución clara se hace correr hacia los cristalizadores por unas salidas laterales. El lodo precipitado se lava con agua, y el agua se utiliza como reemplazo para el proceso. Cuando la solución se enfría a la temperatura ambiente, se seca el perol y los cristales se colectan y centrifugan.

El sulfato de sodio anhidro puro tiene cada vez más demanda para la industria del papel kraft. Se hace por deshidratación de la sal de Glauber en un horno rotatorio recubierto con ladrillos, por cristalización de una solución concentrada y caliente, o por enfriamiento y deshidratación. En la figura 12.2 se muestran los pasos en la producción del sulfato de sodio anhidro a partir de sal de Glauber de origen natural.

BISULFATO DE SODIO O TORTA DE NITRO

El bisulfato de sodio se conoce comúnmente como torta de nitro porque antes se obtenía del proceso obsoleto de hacer reaccionar nitrato de sodio, o nitro, con ácido sulfúrico:

$$NaNO_3 + H_2SO_4 \rightarrow NaHSO_4 + HNO_3$$

También puede formarse cuando la sal se calienta moderadamente con ácido sulfúrico:

$$NaCl + H_2SO_4 \rightarrow NaHSO_4 + HCl$$

Se trata de un material seco fácil de manejar que reacciona como ácido sulfúrico. Se emplea principalmente en la manufactura de limpiadores de tipo ácido para tazas de excusado, y para limpieza industrial y lavado ácido de metales. Entre los usos menos comunes están los baños colorantes, el carbonizado de la lana y varios procesos químicos.

BISULFITO DE SODIO

USOS Y ECONOMÍA. El bisulfito de sodio se utiliza en la industria en solución o como sólido. El sólido es de la forma anhidra, y el reactivo puro tiene la fórmula $NaHSO_3$. El producto comercial consiste casi enteramente en $Na_2S_2O_5$ (pirosulfito de sodio), o metabisulfito de sodio, que es el derivado deshidratado de dos moléculas de bisulfito de sodio. Las soluciones son fáciles de embarcar, almacenar y manejar, en recipientes de acero inoxidable 316. El kynar y el cloruro de polivinilo (PVC) son también materiales de construcción adecuados con las limitaciones apropiadas en la temperatura. Este compuesto se vende por lo general como una solución al 38 o al 43%.

Su utilización principal es en los productos químicos intermediarios, en productos farmacéuticos y en conservadores de alimentos. Entre los usos menos importantes está el de anticloro para pulpa, papel y textiles, en el tratamiento de agua y en el control de la contaminación. También se emplea en la industria del curtido como agente reductor de las soluciones de cromo, y en la manufactura de productos químicos orgánicos y en los fotográficos. En el campo textil es un agente blanqueador y una materia prima para la manufactura de soluciones de hidrosulfito.

PRODUCCIÓN. El bisulfito de sodio se produce haciendo pasar bióxido de azufre al 7 u 8% a través de licores madre de algunos procesos previos que contienen en solución pequeñas cantidades de bisulfito de sodio, y en suspensión una cantidad considerable de carbonato de sodio. La reacción que tiene lugar es:

$$2NaHSO_3 + \underline{2Na_2CO_3} + 2H_2O + 4SO_2 \rightarrow \underline{6NaHSO_3} + 2CO_2$$

El producto es obtenido en suspensión, que se separa de la solución por centrifugación.

SULFITO DE SODIO

USOS Y ECONOMÍA. El sulfito de sodio es un compuesto que se oxida con mucha facilidad. Por esta razón se emplea en muchos casos en que se desea un agente reductor suave, por ejemplo, para el blanqueo de la lana y la seda, como anticloro después del blanqueado de hilazas, textiles y papel, como conservador para alimentos, y para evitar que las soluciones de azúcar cruda se coloreen en la evaporación. Se utiliza mucho en la preparación de reveladores fotográficos para evitar la oxidación de la hidroquinona y de otros agentes. Tiene alguna aplicación en el campo de la medicina como antiséptico y como anticimótico de uso interno. Alrededor del 60% del mercado total se encuentra en la industria del papel. Mientras que la capacidad mercantil es de más o menos 145 000 t/año, las fábricas de papel tienen el doble de esta capacidad para uso cautivo. La demanda para el tratamiento de agua de alimentación de calderas es de cerca del 15%, y para fotografía del 12%. Se emplea para eliminar oxígeno del agua y, por lo tanto, ayuda a prevenir la corrosión y la formación de incrustaciones. En 1981 había cuatro procedimientos principales, uno de los cuales proporcionaba 50% del producto.

PRODUCCIÓN. El procedimiento comercial más importante para la preparación de este compuesto incluye el paso de bióxido de azufre a través de una solución de carbonato de sodio hasta que el producto tiene reacción ácida. En este punto la solución consiste, sobre todo, en bisulfito de sodio, que puede convertirse en sulfito de sodio añadiendo más carbonato de sodio a la solución y haciéndola hervir hasta que todo el bióxido de carbono se desprende. Después de que la solución se ha asentado, se concentra, y al enfriarse se depositan cristales de $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$.

HIDROSULFITO DE SODIO

USOS Y ECONOMÍA. Uno de los productos químicos más importantes en las industrias del teñido y de la impresión es el hidrosulfito de sodio. Es un agente reductor muy poderoso y tiene una acción específica sobre muchos colorantes, en particular sobre los de tina, que reduce a su forma soluble. Este agente reductor se emplea para extraer ciertos colorantes de las telas y para blanquear pajas y jabones. Al principio, una de las principales dificultades con este compuesto estaba en su falta de estabilidad; no obstante, esto se ha corregido y se puede embarcar y almacenar. Los obreros de las plantas de colorantes lo llaman simplemente "hidro".

La industria de la pulpa y el papel está empezando a cambiar del blanqueador de zinc al de hidrosulfito de sodio para cumplir con las regulaciones de la EPA en lo que se refiere a las descargas de zinc de sus plantas. La demanda en la industria del arcilla, en las que el "hidro" se utiliza para eliminar el color rojo del hierro de la arcilla que se emplea en la manufactura de papeles recubiertos y de la porcelana, se espera que crezca. Se usa mucho en el teñido del dril de algodón con índigo. Si la popularidad del dril azul decayera, el negocio del hidrosulfito de sodio se resentiría. En 1981 había dos productores con seis plantas, y la demanda era 50 000 t.

PRODUCCIÓN. Existen dos métodos de producción, que requieren polvo de zinc. En el primer proceso, se hace que el polvo de zinc reduzca al bisulfito de sodio a la temperatura ambiente:

$$2NaHSO_3 + H_2SO_3 + Zn \rightarrow ZnSO_3 + Na_2S_2O_4 + 2H_2O$$

Los productos de la reacción se tratan con lechada de cal para neutralizar cualquier ácido libre, y esto reduce la solubililidad del $ZnSO_3$, que se filtra. Se añade cloruro de sodio para precipitar por sal el $Na_2S_2O_4 \cdot 2H_2O$, que se deshidrata con alcohol y se seca. Los cristales son estables sólo en estado seco. El segundo proceso consiste en tratar una suspensión acuosa de polvo de zinc en formaldehído con bióxido de azufre a 80°C. Se lleva entonces a cabo una reacción de doble descomposición con carbonato de sodio para formar la sal de sodio. Se obtiene un producto puro por evaporación al vacío. Otro método consiste en reducir una solución de sulfito de sodio con amalgama de sodio [formada en la producción del cloro, en la que se utiliza una celda de mercurio (Cap. 13) a un pH controlado en el intervalo de 5 a 7].

El hidrosulfito de sodio se puede producir también a partir del formiato de sodio, producido como subproducto en la manufactura del pentaeritrol. El formiato de sodio es una solución alcohólica alcalina, que se hace reaccionar con bióxido de azufre:

$$HCOONa + 2SO_2 + NaOH \rightarrow Na_2S_2O_4 + CO_2 + H_2O$$

La elevación en los costos del zinc metálico y las reglamentaciones adversas referentes a la contaminación, harán que la manufactura se desvíe del proceso con zinc. A la larga, el hidrosulfito de sodio se fabricará por el método de la amalgama o el del formiato.

SULFURO DE SODIO

USOS Y ECONOMÍA. El sulfuro de sodio es un producto químico inorgánico que ha alcanzado una posición importante en la industria química orgánica. Se consume como agente reductor en la manufactura de compuestos amino, y entra en la preparación de muchos colorantes. También se emplea mucho en la industria del cuero como depilatorio. El polisulfuro de sodio es uno de los reactivos necesarios para fabricar el hule sintético Thiokol. Otras industrias en las que su empleo es importante son las del rayón, metalúrgica, fotográfica y del grabado.

PRODUCCIÓN. Este producto químico puede obtenerse como cristales de sulfuro de sodio al 30%, o como hojuelas al 62%. Sus soluciones pueden embarcarse en acero. Una propiedad desventajosa del sulfuro de sodio es su delicuescencia. Cristaliza con nueve moléculas de agua, $Na_2S{\cdot}H_9O$. El método de producción más antiguo es la reducción del sulfato de sodio con carbón pulverizado en un horno de reverbero. Otro proceso similar es la reducción de la barita en la misma forma, su lixiviado y una doble descomposición con carbonato de sodio. Para las reacciones que tienen lugar en la reducción de la torta de sal, se necesitan condiciones muy estrictas. La reacción debe llevarse a cabo a más de 900°C. Las reacciones son:

$$Na_2SO_4 + 4C \rightarrow Na_2S + 4CO$$
$$Na_2SO_4 + 4CO \rightarrow Na_2S + 4CO_2$$

Parece que las menores dificultades se presentan con los hornos de reverbero pequeños, especialmente diseñados, debido a que evitan el sobrecalentamiento de la carga. La reacción tiene lugar en la fase líquida y es muy rápida. Para esta reacción se han aplicado hornos rotatorios del tipo que se emplea en la calcinación de la piedra caliza con algún éxito. La reducción del sulfato de bario es muy similar. En las plantas más modernas se utiliza equipo de níquel o con revestimiento de níquel para reducir la contaminación por hierro. La sustancia que sale del horno se conoce como *ceniza negra*.

Otro método de producción incluye la saturación de una solución de sosa cáustica con ácido sulfhídrico, y la adición de otra molécula de hidróxido de sodio de acuerdo con las reacciones:

$$H_2S + NaOH \rightarrow NaHS + H_2O$$
$$NaHS + NaOH \rightarrow Na_2S + H_2O$$

Los sulfuros de los metales pesados se filtran de la solución de hidrosulfuro de sodio. La solución se concentra y luego se hace reaccionar con hidróxido de sodio para dar un producto de alta pureza. Se emplea acero inoxidable como un material de construcción.

HIDROSULFURO DE SODIO

USOS Y ECONOMÍA. El hidrosulfuro de sodio (NaHS) se utiliza en la flotación de minerales (30%), en el procesamiento de colorantes (20%), como depilatorio de pieles (20%), en la manufactura del rayón y de productos químicos orgánicos (10%) y en la industria metalúrgica. En 1981 había cinco productores comerciales que operaban seis plantas. La demanda total era de más o menos 18 000 t/año.

PRODUCCIÓN. Este producto químico puede obtenerse como un líquido de entre 44 y 46%, o como un material en escamas de entre 72 y 75%. Se obtiene tratando una solución de hidróxido de sodio con ácido sulfhídrico, o como un llamado subproducto en la manufactura del bisulfuro de carbono, en donde se trata una mezcla de gases de bisulfuro de carbono y ácido sulfhídrico con hidróxido de sodio para producir hidrosulfuro de sodio y bisulfuro de carbono. También pueden formarse mercaptanos con los hidrocarburos, así que este producto no puede ser empleado en todas las aplicaciones.

TIOSULFATO DE SODIO

USOS Y ECONOMÍA. El tiosulfato de sodio cristaliza en grandes prismas transparentes, extremadamente solubles, con cinco moléculas de agua. Es un agente reductor suave, como el sulfito de sodio. Se emplea como anticloro después del blanqueado de los productos de celulosa y como fuente de bióxido de azufre en el blanqueado de la lana, aceite y marfil. En fotografía, que constituye el 90% de su empleo usual, se utiliza para disolver los compuestos de halógeno y plata sin alterar los negativos y las impresiones; en este caso se le llama comúnmente "hipo". Es un preservativo contra la fermentación en el teñido y sirve en la preparación de mordientes. Entre otros usos menos importantes del tiosulfato de sodio están la reducción del índigo, la preparación del cinabrio y de soluciones para plateado, y algunos en medicina.

El empleo de la sal de sodio está disminuyendo poco a poco, especialmente en la fotografía, donde está ganando terreno el tiosulfato de amonio.

PRODUCCIÓN. Entre los varios métodos de producción del tiosulfato de sodio, el más importante es el del sulfito de sodio y azufre libre:

$$Na_2SO_3 + S \rightarrow Na_2S_2O_3$$

El licor resultante se concentra y se cristaliza. Los cristales formados ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$) se empacan de inmediato en contenedores herméticos para prevenir la fluorescencia. Un segundo método de preparación es el del sulfuro de sodio. Se hace pasar dióxido de azufre a través de una solución de sulfuro de sodio y carbonato de sodio a bajas concentraciones (no más de 10% de cada uno):

$$Na_2CO_3 + 2Na_2S + 4SO_2 \rightarrow 3Na_2S_2O_3 + CO_2$$

El tiosulfato de sodio se obtiene por evaporación y cristalización.

NITRITO DE SODIO

USOS Y PRODUCCIÓN. Desde el punto de vista de la industria de los colorantes, el nitrito de sodio es un producto químico muy importante. En ella se utiliza para la diazotación de las aminas en la preparación de colorantes azoicos. Se emplea en el procesamiento de carnes, como conservador, para prevenir el botulismo, y cuando se mezcla con nitrato de sodio, se utiliza en el tratamiento de metales. También se usa como blanqueador para fibras, en fotografía y en medicina. En un principio se preparaba mediante la reacción:

$$NaNO_3 + Pb \rightarrow NaNO_2 + PbO$$

El nitrito de sodio se manufactura actualmente haciendo pasar el producto de la oxidación del amoniaco a través de una solución de carbonato de sodio:

$$Na_2CO_3 + 2NO + \tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow 2NaNO_2 + CO_2$$

Si también se forma algo de nitrato de sodio, puede separarse por cristalización.

SILICATOS DE SODIO[8]

USOS Y ECONOMÍA. Los silicatos de sodio son únicos, en el sentido de que la relación de sus partes constituyentes, Na_2O y SiO_2, puede variarse para obtener algunas propiedades que se deseen. En la actualidad existen más de 40 variedades de silicatos de sodio comerciales, cada uno con un uso específico. Los silicatos que tienen una relación molar de $1Na_2O/1.6SiO_2$ a $1Na_2O/4SiO_2$, se conocen como silicatos coloidales. El metasilicato de sodio (Na_2SiO_3) tiene una relación de 1 mol de Na_2O por 1 mol de SiO_2. Un compuesto que tiene un contenido más alto de Na_2O, con 1 ½ mol de Na_2O por 1 mol de SiO_2, se conoce como sesquisilicato de sodio ($Na_4SiO_4 \cdot Na_2SiO_3 \cdot 11H_2O$). Otro compuesto, con un contenido de Na_2O todavía mayor, es el ortosilicato de sodio (Na_4SiO_4), que contiene 2 moles de Na_2O por 1 mol de SiO_2.

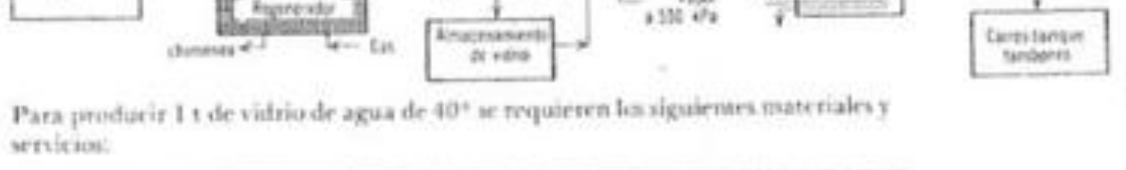
[8] Vail, *Soluble Silicates*, ACS Monograph 116, Reinhold, New York, 1952.

Uno de sus empleos principales es en la manufactura de catalizadores con base de sílice y en la de geles de sílice. También es importante en la producción de jabones y detergentes, pigmentos, adhesivos, en el limpiado de metales y en el tratamiento de aguas y de papel. Gran parte de los silicatos coloidales inferiores (vidrio de agua) se vende en soluciones de entre 32 y 47%, empleadas como adhesivos para muchas clases de materiales, especialmente los cartones utilizados en cajas de cartón corrugado. Estas soluciones se emplean también solas o mezcladas con muchos otros materiales, por ejemplo, como adhesivos para madera terciada, para tablas de fibra prensada, entarimados y chapas metálicas. El metasilicato de sodio existe en la forma hidratada y se vende como un sólido. Es más alcalino que el carbonato de sodio y se utiliza para limpiar metales, y también como un detergente fuertemente alcalino. El sesquisilicato y el ortosilicato de sodio se emplean en los mismos campos que los metasilicatos cuando se requiere un producto más fuertemente alcalino. La demanda de silicatos fue de 665 000 t en 1980. Había 10 productores y 33 plantas de fabricación.

PRODUCCIÓN. Estos silicatos se obtienen fundiendo carbonato de sodio y sílice (arena) en un horno parecido al que se usa para la manufactura del vidrio, como se muestra en la figura 12.3. La reacción se lleva a cabo a unos 1400°C:

$$Na_2CO_3 + nSiO_2 \rightarrow Na_2O \cdot nSiO_2 + CO_2$$

En los silicatos comerciales más comunes n es igual a 2.0 o 3.2. Se pueden obtener composiciones intermedias por mezclado, y se logran relaciones más alcalinas por adición de sosa cáustica o fundiendo inicialmente arena con sosa cáustica. Al enfriarse, el producto forma un vidrio transparente, verde azuloso claro. El color se debe a impurezas en cantidad inferior a 1%, generalmente de hierro. Si el material se va a vender como solución, el producto se muele y se disuelve en agua o por medio de vapor a presión cuando la relación de sílice a álcali es de más de 2. Este procedimiento se muestra en la figura 12.3, pero cuando los líquidos se hacen de manera directa, el producto fundido fluye desde el horno, y sin enfriarse pasa a un disolvedor rotatorio abierto, en donde es hidratado en vapor y en agua que no están a presión. La solución resultante de cualquiera de los métodos se vende, por lo general, lo más concentrada posible. En el caso del $1Na_2O/3.2SiO_2$, el límite superior es 43° Bé, o 40% de sólidos, mientras que en el



Para producir 1 t de vidrio de agua de 40° se requieren los siguientes materiales y servicios:

Carbonato de sodio (denso, de 58%)	156 kg	Agua	666 L
		Vapor	520 kg
Arena	293 kg	Electricidad	85.7 MJ
Gas (1.05 MJ)	156 m³	Mano de obra directa	2.8-3.3 horas-labor

Fig. 12.3. Diagrama de flujo para la manufactura del silicato de sodio.

caso del $1Na_2O/2SiO_2$, el límite superior es 60° Bé, o 54% de sólidos. El hidróxido de sodio puede sustituirse por carbonato de sodio en la producción de silicatos. En otro proceso,[9] se hacen reaccionar hidróxido de sodio, arena, agua y lechada de arena reciclada, a temperatura y presión moderadas, para formar silicato de sodio.

PERÓXIDO DE SODIO

USOS Y ECONOMÍA. El peróxido de sodio es un polvo amarillo pálido, higroscópico. Absorbe humedad del aire y forma un hidrato blanco nieve, $Na_2O_2 \cdot 8H_2O$. Cuando se añade al agua, este compuesto forma hidróxido de sodio y oxígeno. Su empleo principal es como un poderoso agente oxidante, y la utilización que le sigue en importancia está en el blanqueo de artículos de lana, de seda y de algodón fino, así como en síntesis orgánicas. El peróxido de sodio reacciona con el monóxido de carbono para formar carbonato de sodio, y con bióxido de carbono para formar carbonato, con liberación de oxígeno:

$$Na_2O_2 + CO \rightarrow Na_2CO_3$$
$$Na_2O_2 + CO_2 \rightarrow Na_2CO_3 + \tfrac{1}{2}O_2$$

Estas reacciones han llevado a su uso en la regeneración del aire en espacios cerrados.

PRODUCCIÓN. El peróxido de sodio se manufactura quemando sodio en un exceso de aire o de oxígeno.[10] El producto tiene una pureza de cerca de 96%. Debe tenerse cuidado en su manejo, ya que cuando se coloca en papel o en madera, el calor de hidratación del material es suficiente para causar la ignición. El peróxido de sodio fundido reacciona con el platino, el hierro, el cobre, el estaño y el bronce, pero no con el níquel. El peróxido de sodio reacciona violentamente con el éter, la glicerina y el ácido acético glacial.

PERBORATO DE SODIO

El perborato de sodio es un agente oxidante suave que se emplea en los campos médico y dental. Se recomienda como enjuague bucal debido a sus efectos oxidantes y limpiadores. Entre otros usos está el de agente oxidante y blanqueador para cosméticos, jabones y textiles. Se obtiene mezclando soluciones de bórax, peróxido de sodio y peróxido de hidrógeno, calentado ligeramente la mezcla y dejándola cristalizar.

$$Na_2B_4O_7 + Na_2O_2 + 3H_2O_2 \rightarrow 4NaBO_3 + 3H_2O$$

[9]New Liquid-Process Sodium Silicate, *Chem. Eng.* 69 (3), 76 (1962).

[10]Mellor, *Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry*, vol. II, suppl. II, *The Alkali Metals*, Wiley, New York, 1961.

AMIDA DE SODIO

La amida de sodio es otro producto químico que ha encontrado muchos usos esp ciales en química orgánica. Es un vigoroso agente deshidratante y por esta razón emplea en la síntesis del índigo y en la preparación de la hidracina pura. Tambiénu un intermediario en la preparación del cianuro de sodio y tiene aplicación como age te de aminación. Se prepara haciendo pasar amoniaco a través de sodio metálico a u temperatura aproximada de 200 y 300°C.

$$NH_3 + Na \rightarrow NaNH_2 + \tfrac{1}{2}H_2$$

Este compuesto debe manejarse con cuidado, ya que se descompone en forma explo va en presencia de agua. De la misma manera, no debe almacenarse, debido a q han resultado explosiones desastrosas por manejar material que ha estado almacena do. Debe consumirse a medida que se elabora.

CIANURO Y FERROCIANURO DE SODIO

El cianuro de sodio no sólo es importante en los campos de la química inorgánica y e la orgánica, sino que tiene muchas aplicaciones metalúrgicas. Se emplea en el trat miento de los minerales de oro, en el templado del acero, en la electrodeposición, e reacciones orgánicas, en la preparación del ácido cianhídrico y en la fabricación d adiponitrilo. El cianuro de sodio se puede hacer a partir de amida de sodio calentac con carbón a 800°C, arrojando el carbón, como carbón de madera, en la amida de s dio fundida. Primero se convierte en cianamida de sodio:

$$2NaNH_2 + C \xrightarrow{600°C} Na_2NCN + 2H_2$$
$$Na_2NCN + C \xrightarrow{800°C} 2NaCN$$

Otro método de manufactura consiste en fundir juntos cloruro de sodio y cianamic de calcio en un horno eléctrico. Un método comercial consiste en neutralizar áci cianhídrico con sosa cáustica:

$$HCN + NaOH \rightarrow NaCN + H_2O$$

El ferrocianuro de sodio se prepara a partir de cianuro de sodio crudo, fabricado p fusión de la cianamida de calcio con cloruro de sodio en horno eléctrico. La reacció del ferrocianuro se lleva a cabo en una solución acuosa caliente, con sulfato ferroso. S forman ferrocianuros solubles de sodio y de calcio, y se precipita sulfato de calcio. E ferrocianuro de calcio se convierte en la sal de sodio por adición de carbonato de s dio, precipitando carbonato de calcio. La lechada se filtra y se lava, y el decahidrato $Na_4Fe(CN)_6 \cdot 10H_2O$, cristaliza durante el enfriamiento.

REFERENCIAS SELECTAS

Batterson, M. and W. W. Boddie: *Salt, The Mysterious Necessity*, Dow Chemical Co., Midland, Mich., 1972.

Borchert, H., and R. O. Muir: *Salt Deposits*, Van Nostrand, New York, 1964.

Braunstein, J., et al., (eds.): *Advances in Molten Salt Chemistry*, Plenum, New York, 1973.

Goldberg, E. D. (ed.): *The Sea*, vol. 5, *Marine Chemistry*, Wiley-Interscience, New York, 1974.

Kaufman, D. W.: *Sodium Chloride: The Production and Properties of Salt and Brine*, ACS Monograph 145, Reinhold, New York, 1960.

Kirk-Othmer (ed.): *Encyclopedia of Chemical Technology*, 2d ed., vol. 18, Wiley-Interscience, New York, 1969.

Lefond, S. J., *Handbook of World Salt Resources*, Plenum, New York, 1969.

Sconce, J. S.: *Chlorine*, ACS Monograph 154, Reinhold, New York, 1972.

Tallmadge, J. A., et al.: Minerals from Sea Salt., *Ind. Eng. Chem.* 56 44 (1964).

Capítulo **13**

Industria del clor-álcali: carbonato de sodio, sosa cáustica, cloro

La produción de carbonato de sodio, de sosa cáustica y de cloro es una de las industrias químicas pesadas más importantes.[1] Estos productos químicos están colocados cerca del ácido sulfúrico y del amoniaco en magnitud de valor de uso, en dólares. Las aplicaciones son tan diversas que es casi imposible vender un producto de consumo que no dependa en alguna etapa de su manufactura del cloro y de los álcalis. Los tres productos se venden casi enteramente a la industria para la producción de jabón y de detergentes, fibras y plásticos, vidrio, productos petroquímicos, pulpa y papel, fertilizantes, explosivos, disolventes y otros productos químicos.

HISTORIA. El proceso sintético actual para la manufactura del carbonato de sodio es el proceso Solvay. Antes de que este método se desarrollara, el proceso Le Blanc (1773) era de empleo general. Éste se basaba en el tostado de torta de sal con carbón y piedra caliza en un horno rotatorio, y el subsecuente lixiviado del producto con agua. El producto crudo de la reacción se conocía como ceniza negra. Se lixiviaba en frío después de lo cual tenía lugar cierta hidrólisis de los sulfuros. Éstos cambiaban a carbonato por tratamiento con los gases del horno de ceniza negra, que contenían dióxido de carbono. La solución de carbonato de sodio resultante se concentraba para obtener carbonato de sodio cristalino,[2] que entonces se secaba o calcinaba. Nunca se construyó una planta de proceso Le Blanc en Estados Unidos, y ya no se opera ninguna en ningún país del mundo. En 1861, Ernest Solvay comenzó a desarrollar el proceso de amoniaco-sosa. Al principio, esté método tuvo grandes dificultades para competir con el proceso Le Blanc, más antiguo y bien establecido, pero en algunos años el proceso Solvay redujo el precio del carbonato de sodio en casi un tercio. Después de un forcejeo, durante el

[1] ECT, 3d ed, vol. 1, 1978, p. 799; Hou, *Manufacture of Soda*, 2d ed., Reinhold, New York, 1942.

[2] Un diagrama de flujo de este proceso obsoleto se presenta en Badger and Baker, *Inorganic Chemical Technology*, 2d ed., McGraw-Hill, New York, 1941, p. 157.

cual los productores del carbonato Le Blanc rebajaron los precios para intentar suprimir la competencia, el proceso de amoniaco-sosa desplazó completamente al Le Blanc alrededor de 1915.

El proceso Solvay sigue siendo de interés en Europa y en algunos países sin depósitos de carbonato de sodio natural, pero ya en 1982 sólo una planta Solvay seguía operando en Estados Unidos. Se mantiene viva debido al bajo costo instalado y a los altos costos de flete. El carbonato de sodio "natural" de los depósitos de Wyoming domina en la actualidad el mercado nacional y tiene también un mercado de exportación activo. Se requieren 18.4 GJ de energía para obtener 1 t de carbonato de sodio por el proceso Solvay, pero sólo se necesitan 8.4 GJ para producir una tonelada métrica de carbonato de sodio natural, por lo que los costos de energía favorecen la extracción.[2a] (Véase Tabla 13.1 para los datos sobre producción de carbonato de sodio.)

La sosa cáustica se obtenía originalmente por caustificación de cargas de carbonato Le Blanc, con cal:

$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 \rightarrow 2NaOH + CaCO_3$$

dependiendo del hecho de que el carbonato de calcio es casi insoluble en soluciones cáusticas.

La producción electrolítica de la sosa cáustica ya era conocida en el siglo XVIII, pero no fue sino hasta 1890 que la sosa fue realmente producida en esta forma para consumo industrial. Hasta un poco antes de la Primera Guerra Mundial, la cantidad de sosa cáustica como un coproducto del cloro obtenido por el proceso electrolítico era casi despreciable comparada con la que se producía a partir de carbonato de sodio por caustificación con cal. Sin embargo, en 1940 la sosa electrolítica comenzó a exceder a la

[2a] t = 1000 kg.

Tabla 13.1 Producción de carbonato de sodio en Estados Unidos (en miles de toneladas métricas por año)

Año	Proceso de amoniaco-sosa (Solvay)	Carbonato de sodio natural	Total
1965	4478	1358	5836
1970	3994	2435	6429
1975	2547	3957	6504
1976	2131	4742	6873
1977	1645	5562	7207
1978		6160	
1979		7545	
1980		7540	
1981		7760	9200
1982		7500*	8690

* Estimado

FUENTES: *Statistical Abstract of the United States*, 101st ed.; *Chem. Eng. News*, 59 (9) 15 (1981); 60 (9) 13 (1982); and 61 (9) 25 (1983).

de cal-carbonato, y en 1962 esta última había desaparecido casi por completo. En la figura 13.4 se muestra el gran empleo de la sosa cáustica.

La primera patente relacionada con un uso industrial del cloro data de 1799 (un cuarto de siglo después de su descubrimiento) y era para blanqueado. El cloro se hacía a partir de ácido clorhídrico por el proceso Deacon, que no tiene un equilibrio satisfactorio:

$$2\,HCl + \tfrac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons H_2O + Cl_2$$

También se utilizaba el proceso Weldon, que consistía en la oxidación del HCl por el bióxido de manganeso, de precio elevado.

El desarrollo de equipos de alta capacidad para la generación de corriente eléctrica directa, hacia fines del siglo XIX, hizo obsoleto al proceso de caustificación y a mediados del siglo actual, más del 99% del cloro mundial se producía por el proceso electrolítico (Tabla 13.2).

USOS Y ECONOMÍA. *El carbonato de sodio* es un sólido no muy pesado moderadamente soluble en agua, que por lo general contiene 99.3% de Na_2CO_3. Se vende de acuerdo con su contenido de óxido de sodio, que es, generalmente, de 58%. En la figura 13.1 y en la taba 13.3 se resumen los usos más importantes. La producción de carbonato de sodio a partir de los depósitos de trona excede, en la actualidad, a la de amoniaco-sosa. El proceso sintético se ha visto frenado por los altos costos y por problemas de contaminación, y está desapareciendo en Estados Unidos.

La *sosa cáustica* pura es un sólido blanco quebradizo que fácilmente absorbe humedad y bióxido de carbono del aire. Se vende según su contenido de Na_2O y usualmente éste es de más o menos 76% de Na_2O, equivalente a 98% de NaOH. El término sosa cáustica se utiliza mucho debido a que este compuesto es corrosivo para la piel. En la tabla 13.4 se presenta su distribución diversificada. Los usos tradicionales en los campos del jabón, textiles y refinación del petróleo son sustanciales todavía, y se emplea cada vez más en el área de los productos químicos.

Tabla 13.2 Producción de sosa cáustica y cloro en Estados Unidos (en kilotoneladas métricas)

Año	Sosa cáustica (100%) (NaOH)	Cloro
1960	4 356	4 215
1965	6 220	5 925
1970	9 219	8 876
1975	8 454	8 334
1976	9 079	9 455
1978	10 296	10 047
1979	11 273	11 027
1980	10 600	10 450
1981	9 910	9 750
1982	8 450	8 360

FUENTE: *Chem. Eng. News* 59 (9) 13, 14 (1981); 60 (9) 12 (1982), 61 (9) 25 (1983).

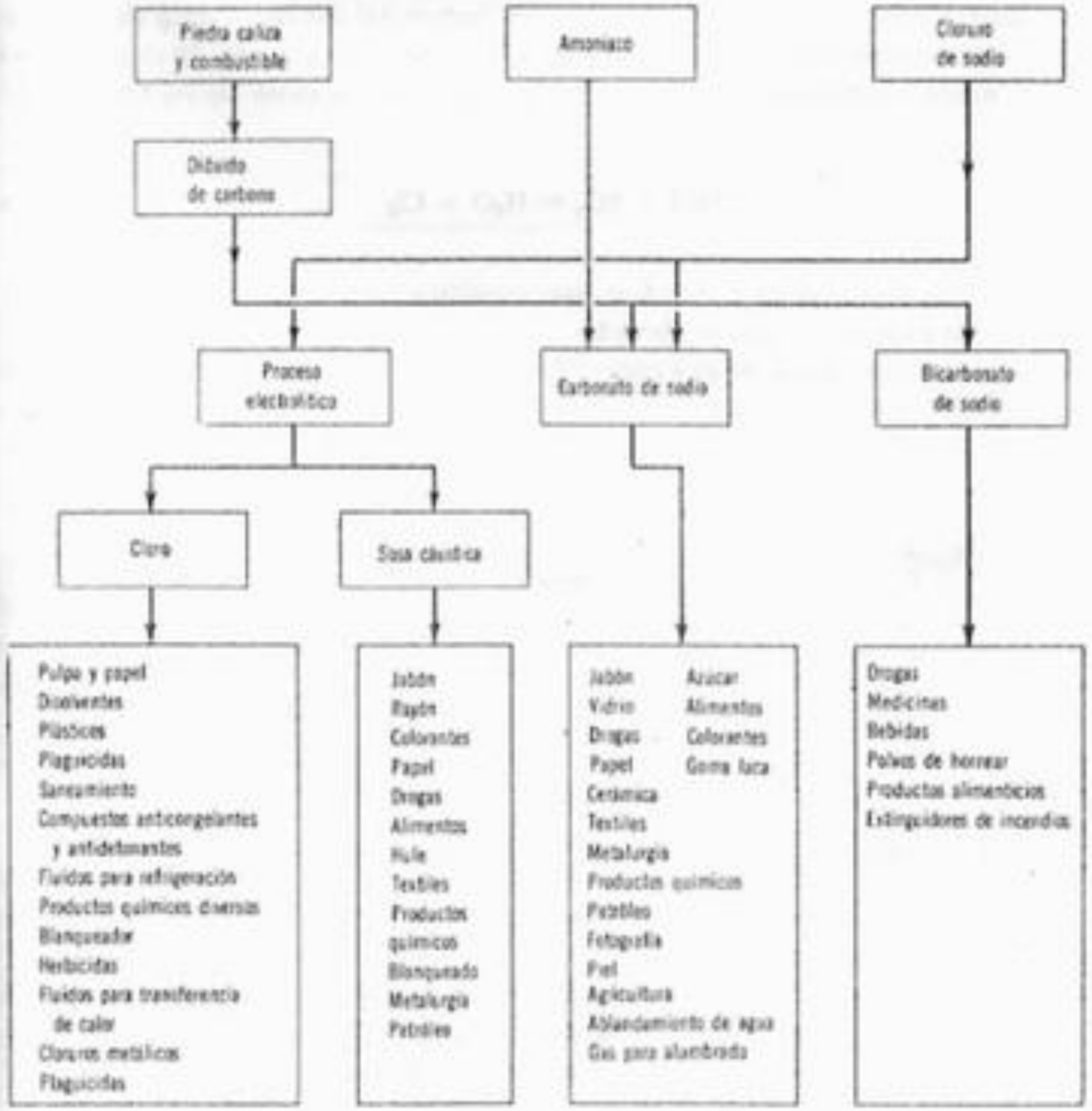


Fig. 13.1. Diagrama de las industrias de clor-álcali.

Tabla 13.3 Distribución estimada del carbonato de sodio en Estados Unidos en 1981

Industria consumidora	Kilotoneladas métricas por año	%
Vidrio	4150	50
Manufactura de productos químicos	1735	18
Jabón y detergentes	377	5
Pulpa y papel	226	3
Tratamiento de agua y de aguas negras	226	3
Varios (incluye exportaciones)	830	21
Total	7544	100

FUENTE: *Chem. Week* **129** (24) 68 (1981).

Tabla 13.4 Distribución del empleo de la sosa cáustica en Estados Unidos

Industria consumidora	Kilotoneladas métricas por año	%
Manufactura de productos químicos	5 783	50
Pulpa y papel	2 374	20
Productos de limpieza	733	6
Rayón y algodón mercerizado	500	4
Tratamiento de aceite y de gas	570	5
Varios	1 676	15
Total	11 636	100

Tabla 13.5 Distribución del consumo de cloro en Estados Unidos

Industria consumidora	Kilotoneladas métricas por año	%
Cloruro de vinilo	1500	17
Cloroetanos	1200	14
Pulpa y papel	1100	13
Productos químicos inorgánicos	900	10
Fluorocarburos	800	9
Óxido de propileno	800	9
Productos orgánicos diversos	800	9
Cloruro de metileno	300	3
Tratamiento de aguas residuales	500	6
Varios	800	9
Total	8700	99

Debido a que la relación entre el NaOH y el Cl_2 manufacturados está fijada por sus proporciones en el NaCl, constantemente existe un difícil problema de mercadotecnia. Actualmente, la sosa tiene gran demanda y se espera que siga así, pero durante la última década la demanda de cloro excedió con frecuencia a la oferta. Los problemas para almacenar el cloro y los costos del almacenamiento o de la disposición de un exceso de sosa cáustica han hecho, con frecuencia, que los mercados sean muy poco estables.

El cloro, que originalmente se empleaba casi por entero como blanqueador, ha aumentado su importancia en forma sumamente rápida. Esto se debe en gran parte a su utilización en la síntesis de productos químicos orgánicos, en muchos de los cuales no aparece en el producto final, aunque sí está presente en los pasos intermedios. En la tabla 13.2 se muestra la producción de cloro en Estados Unidos.

En la tabla 13.5 se revisa el consumo de cloro. Entre los usos metalúrgicos se incluyen no sólo el beneficio de los minerales y las fusiones, sino también la extracción de cobre, plomo, níquel, oro y platino. Entre los productos finales se incluyen artículos como ropa, joyería, pinturas, alimentos, papel, neumáticos y juguetes.

PRODUCCIÓN DEL CARBONATO DE SODIO

En el proceso Solvay se utilizan sal, piedra caliza y coque o gas natural como materias primas, y se emplea amoniaco como reactivo cíclico. Su éxito depende del hecho de que el amoniaco, el bióxido de carbono y el agua, en las proporciones adecuadas, reaccionan para formar bicarbonato de amonio, que reacciona con cloruro de sodio para formar bicarbonato de sodio, que es relativamente insoluble en la solución utilizada y puede filtrarse y tostarse para formar carbonato de sodio. El cloruro de amonio formado se reconvierte en amoniaco haciéndolo reaccionar con cal, y el cloruro de calcio así formado constituye el principal contaminante del proceso. Este fino y viejo proceso se describe con detalle en la cuarta edición de este libro.

En la cuenca del río Green, en el suoreste de Wyoming, existen depósitos subterráneos gigantes de trona, el sesquicarbonato de sodio natural ($Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$); también se encuentra algo en los lagos secos de California. Los lechos de Wyoming se tratan por técnicas convencionales de minería por solución. Se espera que la minería por solución disminuya los costos en forma sustancial, aumente las exportaciones y haga todavía más difícil la posición de las plantas Solvay. Se requiere muy poco procesamiento de la trona.[3] Basta con la solución, clarificación, filtración, cristalización, secado y calcinación. Según la temperatura y concentración de CO_2, el producto final puede ser sesquicarbonato, carbonato de sodio monohidratado o bicarbonato de sodio. Las salmueras del lago Searle,[4] que contienen bórax, también se están explotando para obtener carbonato de sodio por un proceso de carbonatación, como se ilustra en la figura 13.2. La carbonatación se hace a una presión de 93 kPa, convierte al carbonato presente en bicarbonato, que entonces es separado por agua de las sales de la salmuera, secado y calentado. Esto elimina el CO_2, que es reciclado. Se recupera CO_2 adicional de los gases de combustión de la planta de calderas, por absorción con una solución de monoetanolamina. Por blanqueado con $NaNO_3$ y combustión a alta temperatura se obtiene un producto blanco. Aunque existe un mercado para el carbonato de sodio ligero y para el denso, el material ligero (640 kg/m³) es, por lo común, demasiado voluminoso para ser embarcado económicamente, así que por un tratamiento final se produce material denso (993 kg/m³).

[3]Sommers, Soda Ash from Trona, *Chem. Eng. Prog.* 56 (2) 76 (1960).

[4]Parkinson, Soda Ash Plant Exploits Mineral-Laden Brine, *Chem. Eng.* 84 (24) 62 (1977).

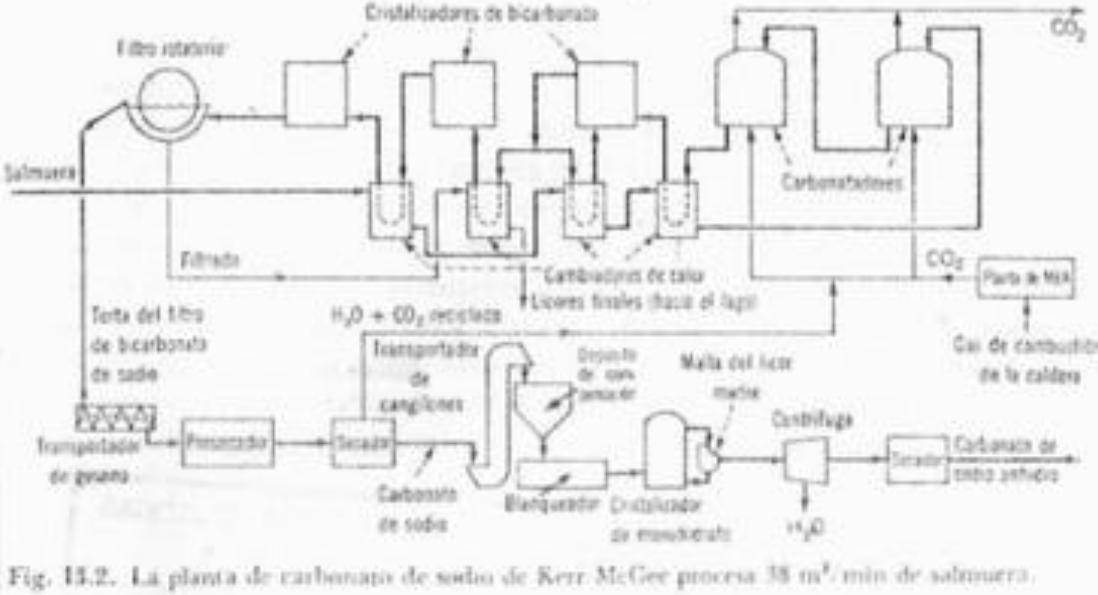


Fig. 13.2. La planta de carbonato de sodio de Kerr McGee procesa 38 m³/min de salmuera.

PRODUCCIÓN DE DICARBONATO DE SODIO

$Na_2CO_3 + H_2O + CO_2 \rightarrow 2NaHC$

El dicarbonato de sodio, o dicarbonato de sosa, se obtiene tratando una solución saturada de carbonato de sodio con CO_2 en una torre de contacto a más o menos 40°C. La suspensión del dicarbonato formado se extrae del fondo de la torre, se filtra y se lava en un filtro rotatorio de tambor. La torta es entonces centrifugada y secada en un transportador de banda continua a 70°C. El dicarbonato obtenido de esta manera es de una pureza aproximada de 99.9%. Se emplea mucho en la industria alimentaria, en la fabricación del hule, en productos farmacéuticos como antiácido, extinguidores de incendios, jabones o detergentes, limpieza de alfombras, alimentos para animales, textiles, manufactura del cuero y del papel, lavado de gases de combustión, y para muchos otros usos diversos en pequeña escala. La capacidad de producción en Estados Unidos era de 250 000 t/año en 1980.

La cuenca Piceance, en Colorado, tiene lechos de nacolita (dicarbonato de sodio natural) entre los depósitos de esquistos petrolíferos. Se está llevando a cabo un proyecto para recuperarla por medio de minería seca subterránea. El material crudo podría utilizarse directamente en el lavado de gases de combustión para eliminar dióxido de azufre, y como aditivo para alimentos de animales.

ÁLCALIS DIVERSOS

Comercialmente se utilizan varios álcalis de diferentes fuerzas, según las cantidades que contengan de NaOH, Na_2CO_3, o $NaHCO_3$. Algunos de éstos son mezclas mecánicas, como el carbonato de sodio caustificado (carbonato de sodio con 10 a 15% de cáustico) para lavar botellas y limpiar metales, y las sodas modificadas (carbonato de sodio con 25 a 75% de $NaHCO_3$) para las demandas de un álcali suave, como en la industria del curtido. El sesquicarbonato de sodio, o mineral de trona natural, es muy estable y puede emplearse sin modificación. Se utiliza en el restregado de la lana y en lavandería. La sal soda ($Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$) se conoce también como soda de lavado o cristales de soda. Este material tiende a perder agua al aire cuando se almacena y a cambiar drásticamente de apariencia.

PRODUCCIÓN DEL CLORO Y LA SOSA CÁUSTICA

El cloro y la sosa cáustica se producen, casi totalmente, por la electrólisis de soluciones acuosas de cloruros de metales alcalinos, o a partir de cloruros fundidos. La electrólisis

de salmueras produce cloro en el ánodo, e hidrógeno, junto con el hidróxido alcalino, en el cátodo. Si el cloro y el hidróxido alcalino son los producto finales, el diseño de la celda debe ser tal que impida que se mezclen. Se han inventado muchos diseños ingeniosos para celdas prácticas. En la actualidad, tres tipos dominan la industria, la celda de diafragma, la celda de membrana y la celda de mercurio. Hay muchas variantes de cada tipo.

REACCIONES Y CAMBIOS DE ENERGÍA

Voltaje de descomposición y eficiencia de voltaje. La energía consumida en la electrólisis de la salmuera es el producto de la corriente que fluye y del potencial de la celda. El voltaje teórico, o mínimo, que se requiere para el proceso, puede derivarse de la ecuación de Gibbs-Helmholz, en la que se expresa la relación entre la energía eléctrica y el calor de reacción de un sistema.[5]

$$E = \frac{-J\Delta H}{nF} + \frac{T\,dE}{dT}$$

donde E = voltaje téorico de descomposición
ΔH = cambio de entalpía de la reacción
J = equivalente eléctrico del calor
T = temperatura absoluta
F = constante de Faraday
n = número de equivalentes que intervienen

El calor de reacción para la electrólisis de la sal puede encontrarse a partir de los calores de formación de los componentes de la reacción global, que es:

$$NaCl\,(aq) + H_2O\,(l) \rightarrow NaOH\,(aq) + \tfrac{1}{2}H_2\,(g) + \tfrac{1}{2}Cl_2\,(g)$$

Esto se puede desglosar en las siguientes reacciones de formación:

$Na\,(s) + \tfrac{1}{2}Cl_2\,(g) \rightarrow NaCl\,(aq)$	$\Delta H = 407$ kJ
$H_2\,(g) + \tfrac{1}{2}O_2\,(g) \rightarrow H_2O\,(l)$	$\Delta H = 286$ kJ
$Na\,(s) + \tfrac{1}{2}O_2\,(g) + \tfrac{1}{2}H_2\,(g) \rightarrow NaOH\,(aq)$	$\Delta H = 469$ kJ

La ΔH neta para la reacción global resulta de:

$$+407 + 286 - 469 = 224 \text{ kJ}$$

Cuando este valor de ΔH se sustituye en la ecuación de Gibbs-Helmholz y se desprecia el cambio del voltaje con la temperatura, se halla que el valor de E es 2.31 V. La omisión de $T\,dE/dT$ introduce un error de menos de 10% para la mayor parte de las celdas.

[5]Perry, 5th ed., p. 4.

La relación entre este voltaje téorico y el que se emplea realmente es la *eficiencia de voltaje* de la celda. Las eficiencias de voltaje varían entre 60 y 75%. De acuerdo con la ley de Faraday, 96 500 C de electricidad que pasan a través de la celda, producen 1 gramo-equivalente de reacción química en cada electrodo. Debido a las reacciones laterales, las celdas requieren por lo general más de esta cantidad. La relación entre la corriente teórica consumida y la real se define como *eficiencia de la corriente*. Las eficiencias de la corriente van de 95 a 97% y, a menos que se especifique otra cosa, se entiende que son eficiencias de corriente en el *cátodo*. La corriente, dividida entre el área sobre la cual actúa, se conoce como *densidad de la corriente*. Es deseable un valor elevado. El producto de la eficiencia del voltaje por la eficiencia de la corriente es la eficiencia de energía de la celda. Otra consideración es la *eficiencia de descomposición*, que es la relación de los equivalentes producidos en la celda entre los equivalentes cargados. En la celda comercial común, la eficiencia de descomposición es alrededor de 60 a 65%. Se dice que algunas celdas de membrana, más nuevas y más grandes, tienen eficiencias hasta de 75 a 80%. Las celdas de diafragma, que se operan para obtener eficiencias de descomposición muy altas, encuentran dificultades con la migración de los iones oxhidrilo que regresan al ánodo, lo que da como resultado la formación del ion hipoclorito. Los iones oxhidrilo se descomponen en el ánodo según la reacción:

$$2OH^- \rightarrow H_2O + \tfrac{1}{2}O_2 + 2e$$

El oxígeno formado reacciona con el grafito de los ánodos y causa una disminución en la vida del ánodo. En las celdas con ánodos metálicos, el oxígeno no reacciona.

TIPOS DE CELDAS. Hace apenas unos cuantos años parecía que la celda de mercurio dominaría pronto debido a su alta calidad y a la reducida evaporación que se requiere, pero surgieron dificultades inesperadas. La descarga de mercurio en las aguas cercanas, aunque pequeña en cantidad, resultó ser la fuente del metil mercurio, que causa una enfermedad que produce graves procesos degenerativos observados primero en algunos niños japoneses. Esta circunstancia llevó a reducciones drásticas en las descargas permisibles de mercurio en el aire o en el agua, y ahora ha hecho que algunos países prohíban por completo la producción con celdas de mercurio. Los diseños mejorados de las celdas de membrana y las técnicas de purificación más modernas y más baratas han reducido los costos y mejorado las eficiencias hasta el punto de que la celda de membrana con anódos de titanio que sean estables desde el punto de vista dimensional, es ahora la que parece estar a punto de predominar. En este negocio de crecimiento lento, los cambios llegarán también lentamente. En 1979, el 50% de la producción mundial[6] se obtenía por celdas de mercurio, y el 49% por celdas de diafragma. En Estados Unidos, el 74.3% de las plantas empleaban celdas de diafragma y el 20.3% celdas de mercurio. En Japón, donde las celdas de mercurio debieron ser reemplazadas en su totalidad para 1984, las celdas de membrana serán, con toda seguridad, la técnica de preferencia.

[6]Savage, *Chem. Eng.* 86 (24) 63 (1979).

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS
BIBLIOTECA
CIUDAD UNIVERSITARIA

Nada estimula tanto las mejoras en los procesos como una competencia tan severa que amenace la existencia, así que es probable que las celdas de mercurio y las de diafragma sean mejoradas rápidamente y persistan durante mucho tiempo.

Celdas de diafragma

Las celdas de diafragma contienen un diafragma, generalmente hecho de fibras de asbesto, para separar el ánodo del cátodo. Esto permite que los iones pasen a través de él por migración eléctrica, pero reduce la difusión de los productos. Los ánodos, por lo general, se han hecho de grafito, y los cátodos, de hierro fundido. Los diafragmas permiten la construcción de celdas compactas, de resistencia disminuida, porque los electrodos pueden colocarse juntos. Los diafragmas se obstruyen con el uso, lo que se manifiesta por una mayor caída de voltaje y por una presión hidrostática más alta en la alimentación de salmuera, por lo que deben reemplazarse con regularidad. El diafragma permite un flujo de salmuera del ánodo al cátodo, y reduce así en gran medida, o evita, las reacciones laterales (por ejemplo, la formación de hipoclorito de sodio). Las celdas con cátodos metálicos (titanio recubierto con óxidos de tierras raras, platino o metales nobles u óxidos) rara vez llegan a tener diafragmas obstruidos y operan de 12 a 14 meses sin requerir cambios de diafragma. Se espera que los diafragmas de plásticos resistentes a la corrosión aumentarán la vida útil y evitarán las objeciones de los ambientalistas sobre cualquier proceso que pueda liberar fibras de asbesto en el medio. En la figura 13.3 se muestra una moderna celda monopolar de diafragma, y en la figura 13.4, un cuarto de celdas.

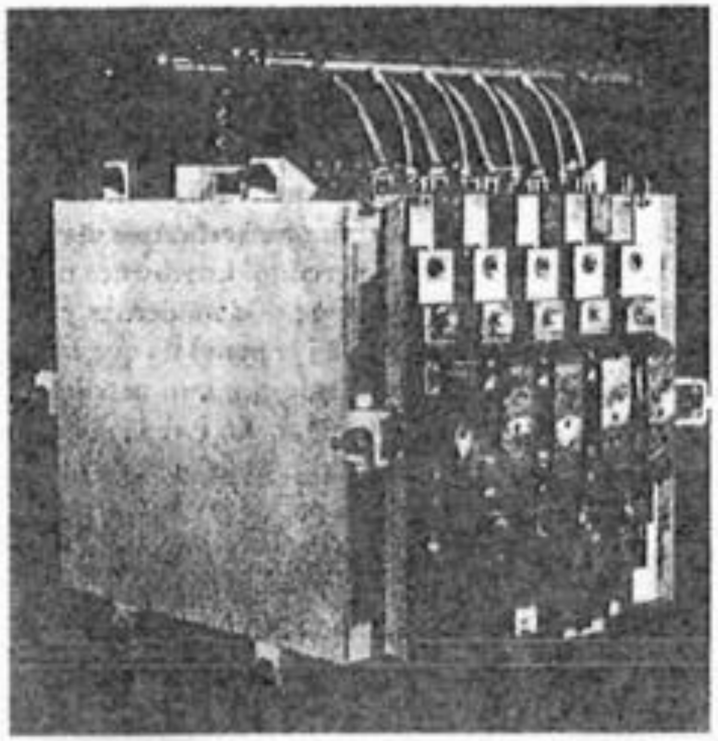


Fig. 13.3. Celda monopolar para cáustico-cloro. (*Cortesía de Diamond Shamrock Corp.*)

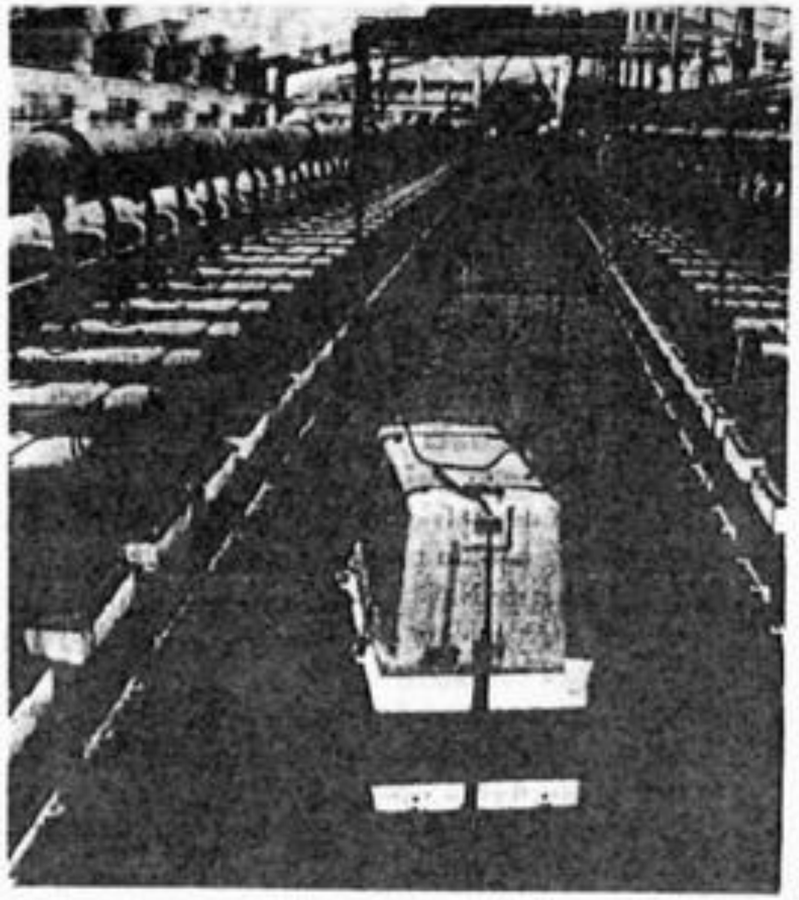


Fig. 13.4. Cuarto de celdas de diafragma para cáustico-cloro. (*Cortesía de Diamond Shamrock Corp.*)

Una gran ventaja de la celda de diafragma es que puede funcionar con salmuera diluida (20%), bastante impura. Estas salmueras diluidas producen hidróxido de sodio diluido (soluciones típicas de 11% de NaOH con NaCl de 15%) contaminado con cloruro de sodio como un producto. Se requieren concentraciones de la fuerza usual de embarque, de 50%, y esto consume gran cantidad de energía aun cuando se empleen evaporadores de efecto múltiple. Se deben evaporar aproximadamente 2600 kg de agua para producir una tonelada de cáustico al 50%. Aunque la sal no es muy soluble en soluciones cáusticas concentradas, la pequeña cantidad de ion cloruro que queda es muy objetable para algunas industrias (por ejemplo, la manufactura del rayón). El clorato de sodio es también objetable cuando el hidróxido va a utilizarse en la manufactura de la glicerina, pentaeritrol, sulfato de sodio, hidrosulfato de sodio, celofán y otros productos químicos. Una reducción catalítica[7] con hidrógeno puede eliminar éste, sin recurrir a la extracción con amoniaco.

[7] Mitchell and Modan, Catalytic Purification of Diaphragm Cell Caustic, *Chem. Eng.* 86 (5) 88 (1979).

Celdas de membrana

Las celdas de membrana tienen una membrana semipermeable para separar los compartimientos de ánodo y el cátodo. En las celdas de diafragma, la migración inversa de los iones se controla con el gasto del fluido a través del diafragma, y esto se regula con un control cuidadoso de los niveles de líquido en los compartimientos. En las celdas de membrana[8] se separan los compartimientos con hojas porosas de plástico químicamente activas, que permiten el paso de los iones sodio, pero rechazan los iones oxhidrilo. Se han desarrollado varios polímeros para este servicio exigente. Du Pont ha desarrollado un polímero de ácido perfluorosulfónico (Nafion), mientras que Ashai emplea una membrana de capas múltiples de polímero de ácido perfluorosulfónico, recubierto por un lado con un polímero de ácido perfluorocarboxílico. El propósito de esta membrana es excluir los iones OH^- y Cl^- de la cámara del ánodo, haciendo así un producto mucho más bajo en sal que el obtenido en una celda de diafragma. Las celdas de membrana operan con una salmuera más concentrada y dan un producto más puro y más concentrado (NaOH al 28% que contiene 50 ppm de NaCl; se asegura haber obtenido un producto con NaOH al 40%[9]). Este producto requiere sólo la evaporación de 715 kg de agua para producir una tonelada métrica de cáustico al 50%; así, representa un ahorro considerable. Debido a las dificultades y gastos de la concentración y la purificación, sólo las instalaciones con grandes celdas de diafragma son factibles. Las celdas de membrana, que producen NaOH relativamente concentrado, ofrecen la posibilidad de operar según se use el cáustico, ahorrando así fletes. Las unidades pequeñas y eficientes pueden causar una revolución en la distribución de la industria de cloro-álcali, en particular si las eficiencias se mantienen altas en las unidades pequeñas. No había unidades de membrana de tamaño comercial operando en Estados Unidos en 1982.

Se ha sugerido seriamente[10] que una planta combinada en la que se emplee el producto de las celda de membrana como alimentación para las celdas de diafragma, podría dar como resultado la aplicación óptima de ambas y presentar una considerable reducción global de costos. Estas combinaciones se han realizado utilizando el producto de la celda de mercurio como alimentación para celdas de diafragma. Las membranas se obstruyen más rápidamente que los diafragmas, así que parte del ahorro se pierde debido a la necesidad de pretratar la salmuera alimentada para eliminar el calcio y el magnesio antes de la electrólisis.

Ya se ofrece una celda de membrana 20 veces más grande que las anteriores (1981).[11] Esta unidad de celda puede producir 240 t de cloro por año, y el consumo de energía se reduce sustancialmente, quedando abajo del de las celdas de mercurio o de diafragma. Una unidad de celda bipolar es capaz de producir 20 000 t/año con una densidad de corriente de 4 kA/m^2.

[8]Chlor-álkali Membrane Cell Set for Market, *Chem. Eng. News* **56** (12) 20 (1978).
[9]Ukihashi, A Membrane for Electrolysis, *CHEMTECH* **10** (2) 118 (1980).
[10]Savage, Membrane Cells a Hit with Chlorine Producers, *Chem. Eng.* **86** (24) 63 (1979).
[11]*Chem. Week*, **130** (6) 50 (1982).

Celdas de mercurio

Las celdas de mercurio operan en forma muy diferente a como lo hacen las de otros tipos. Los ánodos siguen siendo de grafito, o bien de titanio modificado, como antes, pero el cátodo es una pileta fluida de mercurio. La electrólisis produce una aleación de mercurio y sodio (amalgama) que no es descompuesta por la salmuera presente. La amalgama se descompone en un recipiente separado, segun la reacción:

$$2Na \cdot Hg + 2H_2O \rightarrow 2NaOH + H_2 + Hg$$

Cuando se emplea la candidad exacta de agua correcta, el producto directo está constituido por NaOH al 50% con un contenido muy bajo de sal (30 ppm), sin que se requiera evaporación. La pequeña pérdida de mercurio hacia el ambiente presenta grandes problemas.

Japón prohibió el empleo de celdas de mercurio después de 1975 (plazo que se extendió poteriormente hasta 1984). Aunque se habían logrado reducciones importantes en el mercurio descargado, la fabricación de celdas de mercurio en Estados Unidos se detuvo abruptamente. El control cuidadoso del proceso, combinado con el tratamiento de los efluentes del agua y del aire, harían posible que las plantas de mercurio cumplieran con las normas ambientales y sobrevivieran, pero la mayor parte de las compañías dudan sobre si deben levantar nuevas unidades. Las celdas de diafragma y las de membrana utilizan más o menos la misma cantidad de energía eléctrica; las de mercurio un poco más. La relación es de aproximadamente 3:4.

CELDAS HÍBRIDAS DE COMBUSTIBLE. El hidrógeno de cualquier tipo de celda puede hacerse reaccionar en una celda eficiente de combustible para producir una cantidad significativa de energía eléctrica. Si esta energía se emplea para la electrólisis, los costos se deben reducir alrededor de 20%. Se espera que este desarrollo tenga lugar durante la próxima década.

Otros procesos

Entre otros procesos para fabricar cloro está el de la celda de Downs (para hacer sodio, Cap. 14), la manufactura de la potasa cáustica, la descomposición del ácido clorhídrico (Cap. 14), el proceso del cloruro de nitrosilo, y el proceso en el que se trata de sal con ácido nítrico para formar nitrato de sodio y cloro, con cloruro de nitrosilo (con un contenido entre 4 y 10% de tetróxido de nitrógeno) como subproducto. El vapor de cloruro de nitrosilo se pone en contacto con oxígeno para producir tetróxido de nitrógeno y cloro:

$$2NOCl + O_2 \rightarrow N_2O_4 + Cl_2$$

Después de licuar y destilar el cloro, el tetróxido de nitrógeno se absorbe en agua para obtener ácidos nítrico y nitroso, que son reciclados:

$$N_2O_4 + H_2O \rightarrow HNO_3 + HNO_2$$

La ventaja de este proceso está en que se produce cloro, pero no sosa cáustica. La demanda limitada por el nitrato de sodio regula la cantidad de cloro que puede obtenerse de esta manera. Las reacciones globales pueden simplificarse así:

$$3NaCl + 4HNO_3 \rightarrow 3NaNO_3 + Cl_2 + NOCl + 2H_2O$$
$$2NOCl + 3HNO_2 + 3O_2 + H_2O \rightarrow 5HNO_3 + Cl_2$$

DuPont ha comenzado a operar una planta de 550 t/día para recuperar cloro de ácido clorhídrico por el proceso Kel-Chlor.[12] En este proceso se acepta tanto ácido clorhídrico gaseoso como acuoso, y se le convierte en cloro mediante una operación de cuatro etapas basada en el proceso Deacon, pero que incluye ácido nitrosil sulfúrico ($NHSO_5$) como catalizador. El desarrollo de una tecnología de oxicloración ha sido el factor principal para reducir la sobreproducción de ácido clorhídrico subproducto de los procesos orgánicos de cloración.

Otro proceso térmico[13] preparado para producir cloro a partir de sales cloruro sin electrólisis, se basa en hacer reaccionar cloruro de sodio con ácido sulfúrico, seguido por la reacción entre el ácido clorhídrico con oxígeno sobre un catalizador mixto de $K_2SO_4 \cdot V_2O_5$, para formar cloro. Ya se ha completado un trabajo a escala de laboratorio. Debido a que se espera una demanda mayor del cáustico que del cloro, estos procesos tienen, por lo general, poco interés, pero la situación puede cambiar con el tiempo.

OPERACIONES UNITARIAS Y CONVERSIONES QUÍMICAS

PURIFICACIÓN DE LA SALMUERA. Todos los compuestos de calcio, hierro y magnesio tienden a obturar los diafragmas. La precipitación con carbonato de sodio y con sosa cáustica es una práctica común. Se requiere tratamiento adicional con fosfatos y aun con otras sustancias todavía no divulgadas para las celdas de membrana. Los sulfatos pueden ser eliminados por tratamiento con cloruro de bario. La salmuera se calienta a expensas de otras corrientes para reducir los requerimientos de energía.

ELECTRÓLISIS DE LA SALMUERA. Independientemente del tipo de celda que se emplee, se requieren entre 3.0 y 4.5 V por celda. Cuando las celdas se conectan en paralelo y se proporciona un voltaje bajo a cada una, se dice que la conexión es monopolar. Cuando las celdas se conectan en serie, lo que permite la generación y el uso de energía a voltajes más elevados, se dice que la celda es bipolar. Para los sistemas bipolares se requieren barras colectoras más pequeñas.

[12] Hydrogen Chloride to Chlorine via the Kel-Chlor Process, *Chem. Eng.* 69 (4) 57 (1974); The Kel-Chlor Process, *Ind. Eng. Chem.* 61 (7) 23 (1969).

[13] *Chem. Eng.* 88 (22) 25 (1981).

EVAPORACIÓN Y SEPARACIÓN DE LA SAL. Las celdas de diafragma descargan una salmuera que contiene alrededor de 11% de NaOH y 15% de NaCl. Cuando se concentra hasta 50% de NaOH, en evaporadores de tubos de níquel de efecto múltiple, la mayor parte de la sal se cristaliza y puede extraerse para ser reciclada. Cuando no es objetable la presencia de sal al 1%, esta solución al 50% se despacha como de fuerza comercial estándar. La concentración hasta una solución con 73% de cáustico reduce los costos de embarque, pero aumenta en gran medida los problemas de embarque y de descarga debido a que el elevado punto de fusión del material concentrado hace necesario el calentamiento con vapor, tanto de las tuberías como de los carros-tanque. Los puntos de fusión son: para la solución al 50%, 12°C; para la de 73%, 65°C.

Las celdas de membrana producen un cáustico que es mucho más concentrado que el de las celdas de diaframa (28 a 40%) y que contiene muy poco cloro, por lo que se requiere menos evaporación o tratamiento.

No se necesita evaporación para producir una solución al 50% cuando se utilizan celdas de mercurio.

EVAPORACIÓN FINAL. La solución al 50% de cáustico, enfriada y sedimentada, o un cáustico especialmente purificado, puede concentrarse en un evaporador final de un solo efecto o en un evaporador alto, hasta 70 o 75% de NaOH, empleando vapor entre 500 y 600 kPa. Este cáustico muy fuerte debe manejarse en tuberías calentadas con vapor para evitar la solidificación, y se envía a los recipientes de acabado. En otro método de deshidratación del cáustico al 50% se utiliza la precipitación del monohidrato de NaOH. Este monohidrato contiene menos agua que la solución original. La precipitación se logra por adición de amoniaco a la solución al 50%, y esto también purifica al cáustico. Si la solución al 50% se trata con amoniaco anhidro,[14] en particular en un sistema a contracorriente, algunos cristales anhidros que fluyen libremente se separan del amoniaco acuoso resultante. Este procedimiento debe llevarse a cabo en recipientes a presión.

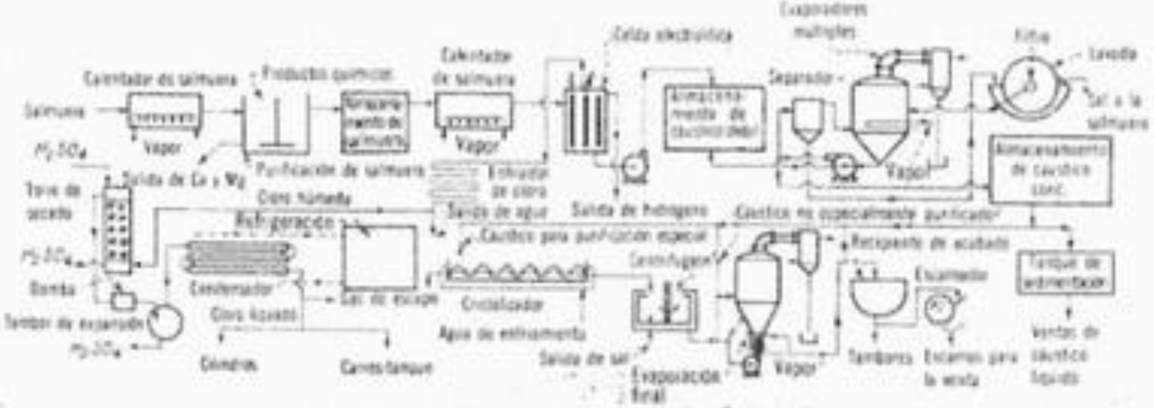
ACABADO DEL CÁUSTICO EN LOS RECIPIENTES. Aunque en algún momento el cáustico al 50% se acaba en recipientes de hierro colado de grano fino, calentados a fuego directo, la eficiencia del calor resultaba tan baja que actualmente sólo es correcto manejar NaOH de entre 70 y 75% de esta manera. La temperatura final está entre 500 y 600°C y al hervir se elimina toda el agua, excepto el 1% o menos. Estos recipientes están siendo reemplazados por evaporadores calentados Dowtherm, aun por encima del 50%. El cáustico anhidro caliente se trata con azufre para precipitar hierro, y se deja sedimentar. El producto se bombea por medio de una bomba centrífuga que descarga el material fundido en tanques de acero delgado que contienen alrededor de 320 kg, o en una máquina escamadora. Algo del cáustico se elabora en forma de cuentas, que algunas personas piensan que son más fáciles de manejar que las escamas. Todos los tipos de cáustico sólido son más caros que las soluciones (alrededor de 50%) y constituyen sólo una pequeña cantidad del mercado total. Gran parte de la manufactura sólida se destina a la exportación, debido a que el ahorro en los costos de embarque es importante.

[14] Muskat, Method for Producing Anhydrous Caustic, U.S. Patent 2,196,593 (1940).

PURIFICACIÓN ESPECIAL DEL CÁUSTICO. Parte de las impurezas que causan problemas en el cáustico al 50% son hierro coloidal, $NaCl$ y $NaClO_3$. Con frecuencia, el hierro se elimina tratando el cáustico con carbonato de calcio finamente dividido al 1% en peso, y filtrando la mezcla resultante a través de un filtro de Vallez con un prerrecubrimiento de carbonato de calcio. El cloruro y el clorato se pueden quitar haciendo que el cáustico al 50% gotee a través de una columna de solución acuosa de amoniaco al 50%. Este tratamiento produce un cáustico casi tan libre de cloruros y de cloratos como el que se obtiene mediante el proceso del mercurio. Para reducir el contenido de sal del cáustico, necesario para ciertos usos, se enfría a 20°C en un equipo como el descrito en la figura 13.5. No obstante, en otro método de cristalización utilizado industrialmente, se incluye la separación real del compuesto $NaOH \cdot 3\frac{1}{2}H_2O$ o $NaOH \cdot 2H_2O$, dejando al $NaCl$ en el licor madre. En otro procedimiento se reduce el contenido de sal de la solución de sosa cáustica por formación de la sal compleja, ligeramente soluble, $NaCl \cdot Na_2SO_4 \cdot NaOH$.

Un proceso estándar para la extracción continua de $NaCl$ y $NaClO_3$ en soluciones de cáustico al 50% es el de la extracción a contracorriente en columnas verticales con amoniaco del 70 al 95%. Las celdas de mercurio producen sosa cáustica esencialmente libre de sal. Estos métodos de purificación o de manufactura proporcionan cáustico de alto grado con menos de 1% de impurezas (en base anhidra).

SECADO DEL CLORO. El cloro caliente desprendido del ánodo arrastra mucho vapor de agua. Primero se enfría para condensar la mayor parte de este vapor y luego se seca con ácido sulfúrico en un lavador o en una torre, como se muestra en la figura 13.5. Hasta la torre de ácido sulfúrico, el cloro húmedo debería manejarse en poliéster, cloruro de polivinilo o en algún material resistente semejante; después del secado, se puede emplear hierro o acero.



Con el fin de producir 1 t de cáustico, 879 kg de cloro, 274.7 m³ de hidrógeno (25.2 kg de H_2), se requieren los siguientes materiales e instalaciones:

Sal	1.6 t	Electricidad	1197 kJ
Carbonato de sodio	29.2 kg	Refrigeración	0.91 t
Ácido sulfúrico (66°Bé)	100.5 kg	Mano de obra directa	20 horas-hombre
Vapor	10,060 kg		

**La producción diaria es de 73.4 de cáustico.*

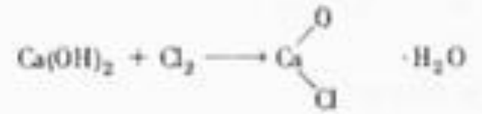
Fig. 13.5. Diagrama de flujo para la purificación de sosa cáustica y de cloro, mediante una celda de diafragma.

COMPRESIÓN Y LICUEFACCIÓN DEL CLORO.[15] El cloro seco se comprime hasta 2- kPa o, a veces, a 550 kPa. Para presiones más bajas, el tipo usual de compresora empleado es la compresora rotatoria de pistón-líquido, construida de hierro, con ácido sulfúrico concentrado como líquido sellador. Para capacidades mayores y presiones más elevadas, se eligen compresoras centrífugas alternativas. En las compresoras alternativas, se utilizan por lo general anillos de carbón para el pistón o recubrimientos de carbón para el cilindro, y las otras piezas son de hierro fundido. El calor de la compresión se quita y el gas se condensa. El cloro líquido se almacena en cilindros pequeños, cilindros de tonelada, tuberías o los carros-tanque de 50 t que se envían a los grandes consumidores. También se emplean barcazas que cargan entre 550 y 1000 t. Siempre existe algún residuo, o "gas de escape", formado por una mezcla de equilibrio de cloro y aire. El gas de escape se emplea para obtener derivados del cloro, orgánicos o inorgánicos, especialmente polvos blanqueadores.

DISPOSICIÓN DEL HIDRÓGENO. El hidrógeno se incluye con frecuencia en otros compuestos, como el ácido clorhídrico o el amoniaco, o se emplea para la hidrogenación de compuestos orgánicos. También puede quemarse para generar calor o utilizarse en una celda de combustible para producir electricidad.

POLVOS BLANQUEADORES

Una cantidad decreciente de toneladas de gas cloro se destina a la producción de polvos blanqueadores, sobre todo debido a su inestabilidad y a la gran proporción de material inerte. La reacción por medio de la cual se hace el polvo blanqueador, es:



Esta reacción se lleva a cabo por debajo de 50°C en un proceso a contracorriente, haciendo pasar cloro a través de un cilindro rotatorio de acero con aspas interiores elevadoras que riegan el sólido a lo largo de la trayectoria del gas. Cuando se le deja expuesto al aire, el polvo blanqueador absorbe bióxido de carbono. Otros ácidos inorgánicos también liberan HOCl.

$$2CaCl(OCl) + CO_2 + H_2O \rightarrow CaCl_2 + CaCO_3 + 3HClO$$
$$2HClO \rightarrow 2HCl + O_2$$

Sin embargo, sólo con estar estacionado tiene lugar la siguiente descomposición:

$$2CaCl(OCl) \rightarrow 2CaCl_2 + O_2$$

[15]Eichenhofer and Fedoroff, Chlorine Liquefaction, *Chem. Eng.* 58 (12) 142 (1951)

Cuando se disuelve en agua, la reacción produce cloruro de calcio ionizado e hipoclorito:

$$2CaCl(OCl) \rightarrow 2Ca^{2+} + 2Cl^- + 2OCl^-$$

El ion OCl^- se descompone, liberando oxígeno. En general, el polvo blanqueador es un agente oxidante. No obstante, su actividad se mide en términos de lo que se conoce como cloro disponible, que es, por definición, el peso de cloro que ejercería la misma acción que el compuesto de cloro en cuestión. En el caso del polvo blanqueador ($CaOCl_2$), el cloro disponible es el mismo que el porcentaje de cloro, pero en el caso del hipoclorito de calcio, $Ca(OCl)_2$, el cloro disponible es el doble del porcentaje (49.6) del cloro presente (99.2%). Ésta es otra manera de decir que 1 mol de cloro es equivalente, en poder oxidante, a 1 mol de HOCl, o al ion OCl^-. Según esta convención, el polvo blanqueador contiene alrededor de 35% o menos de cloro disponible cuando está recién fabricado. El concepto de cloro disponible puede explicarse más ampliamente por medio de las reacciones:

PARA EL HIPOCLORITO DE CALCIO

$$Ca(OCl)_2 + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + 2HOCl$$

o

$$Ca(OCl)_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2OCl^-$$

Un mol de polvo blanqueador producirá sólo la mitad de esta cantidad de iones OCl^-.

PARA EL CLORO

$$Cl_2 + H_2O \rightarrow HOCl + HCl$$

HIPOCLORITO DE CALCIO

El hipoclorito de calcio[18] mismo puede obtenerse de varias maneras. Un método que se ha utilizado es el de la cloración del hidróxido de calcio, como en la manufactura del polvo blanqueador, seguido por la separación del $Ca(OCl)_2$ por medio del salado de la solución con NaCl. También se manufactura por la formación, bajo refrigeración, de la sal [$Ca(OCl)_2 \cdot NaOCl \cdot NaCl \cdot 12H_2O$], que se prepara por cloración de una mezcla de hidróxidos de sodio y de calcio. Ésta se hace reaccionar con una lechada de cal clorada, filtrada para eliminar la sal, y secada, lo que resulta finalmente en un producto estable que contiene entre 65 y 70% de $Ca(OC)_2$. La reacción final es:

$$[2Ca(OCl)_2 \cdot NaOCl \cdot NaCl \cdot 12H_2O] + CaCl_2 + Ca(OCl)_2 \rightarrow 4Ca(OCl)_2 \cdot 2H_2O + 4NaCl + 16H_2O$$

[18]Macmullin and Taylor, U.S. Patent 1,787,048 (1930).

La gran ventaja del $Ca(OCl)_2$ es que no se descompone con el tiempo como lo hace el polvo blanqueador. También tiene doble potencia como el polvo blanqueador ordinario y no es higroscópico.

HIPOCLORITO DE SODIO

El hipoclorito de sodio se emplea como desinfectante y desodorante en lecherías, cremerías, abastecimientos de agua, en la eliminación de aguas negras y para propósitos caseros. También se utiliza como blanqueador en lavanderías. Durante la Primera Guerra Mundial se empleaba en el tratamiento de las heridas como solución isotónica estabilizada. Como agente blanqueador, es muy útil para el algodón, lino, yute, rayón, pulpa de papel y las naranjas. En verdad, gran parte del cloro que se compra para el blanqueo de productos de celulosa es convertido en hipoclorito antes de su uso. El método más común para fabricarlo consiste en el tratamiento de una solución de hidróxido de sodio con cloro gaseoso.

$$Cl_2 + 2NaOH \rightarrow NaCl + H_2O + NaOCl$$

El método que antes se empleaba mucho era la electrólisis de una solución concentrada de sal, por medio de la cual se hacía el mismo producto. Estas celdas electrolíticas no tienen ni diafragma ni membrana, y se operan con una alta densidad de corriente en una solución casi neutra. Las celdas se fabrican especialmente para funcionar a baja temperatura y para poner la solución de sosa cáustica en el cátodo, en contacto con el cloro desprendido en el ánodo.

CLORITO DE SODIO

El clorito de sodio ($NaClO_2$) fue introducido en 1940 por la Mathieson Chemical Co. (ahora Olin Corp.). El 80% del material comercial tiene alrededor de 125% de cloro disponible. Se fabrica a partir de cloro, convertido en clorato de calcio y en dióxido de cloro, terminando con la reacción

$$4NaOH + Ca(OH)_2 + C + 4ClO_2 \rightarrow 4NaClO_2 + CaCO_3 + 3H_2O$$

Después de filtrar el carbonato de calcio, la solución de $NaClO_2$ es evaporada y secada en un tambor. El $NaClO_2$ es un agente oxidante poderoso pero estable. Es capaz de blanquear gran parte de la coloración en los materiales celulósicos sin debilitar las fibras de celulosa. Encuentra uso en las industrias de la pulpa y en la textil, particularmente en el blanqueado final del papel kraft. Además de ser empleado como oxidante, el $NaClO_2$ es también la fuente de otro compuesto de cloro, el dióxido de cloro, por medio de la reacción

$$NaClO_2 + \tfrac{1}{2}Cl_2 \rightarrow NaCl + ClO_2$$

El dióxido de cloro tiene 2½ veces el poder blanqueador del cloro y es importante en la purificación del agua, para el control de olores y para el blanqueado de la pulpa.

REFERENCIAS SELECTAS

Buehr, W.: *Caustic Soda Production Technique*, Noyes, Park Ridge, N.J., 1962.

Hampel, : *Electrochemical Encyclopedia*, ACS, Columbus, Ohio, 1942.

Jones, H. R.: *Mercury Pollution Control*, Noyes, Park Ridge, N.J., 1971.

Perfluorinated Ionomer Membranes, ACS, Columbus, Ohio, 1982.

Robinson, J. S. (ed.): *Chlorine Production Processes: Recent and Energy Saving Developments*, Noyes, Park Ridge, N.J., 1981.

Sconce, J. S. (ed.): *Chlorine: Its Manufacture, Properties, and Uses*, ACS Monograph 154, Reinhold, New York, 1962.

Capítulo 14

Industria electrolítica

Las industrias de procesos químicos consumen energía eléctrica en forma extensiva, no sólo para obtener potencia por medio de motores eléctricos, sino también para lograr temperaturas elevadas y para producir cambios químicos de manera directa. La energía en forma de electricidad da lugar a reacciones químicas que son utilizadas por las industrias electrolíticas descritas en este capítulo.[1] El calor producido por la electricidad es la fuente de la alta temperatura que se requiere en las industrias electrotérmicas, que se describen en el capítulo 15. La mayor parte de los procesos electrolíticos se ha desarrollado a partir de la Primera Guerra Mundial; pocos de ellos son más antiguos. Los materiales fabricados con ayuda de la electricidad varían desde algunos productos químicos que también se obtienen por otros métodos, como la sosa cáustica, el hidrógeno y el magnesio, hasta productos que en la actualidad no pueden hacerse económicamente de ninguna otra manera, como el aluminio y el carburo de calcio (Tabla 14.1).

Cierto número de metales además del aluminio, el magnesio y el sodio, que se presentan en este capítulo, se producen electrolíticamente. Entre ellos están el cadmio, cromo, cobre, níquel, titanio y zinc. Algunos otros se hacen en escala bastante pequeña. La presentación del procesamiento de estos metales se ha omitido en forma arbitraria, en primer lugar debido a que su procesamiento acompaña, por lo general, operaciones metalúrgicas y de minería, en vez de hacerlo a plantas de procesos químicos. El costo de la energía es, a menudo, el factor decisivo en las industrias electroquímicas. Estas industrias, por lo tanto, se han establecido en regiones con energía eléctrica barata, por ejemplo, en las cataratas del Niágara, en el noroeste del Pacífico y en Noruega. Pero la energía eléctrica barata tiende a desvanecerse a medida que la demanda pública aumenta. Esto ha hecho que muchas compañías busquen sitios para nuevas plantas más allá de las fronteras de Estados Unidos.[2] En la tabla 14.1 se indica la energía necesaria para producir 1 t de los diversos materiales listados.[2a] El sodio, el aluminio y el magnesio sólo pueden obtenerse económicamente utilizando

[1]ECT, 3d ed., vol. 5, 1979, p. 375; Newman, Engineering Design of Electrochemical Systems, *Ind. Eng. Chem.* **60** (4) 12 (1968) (85 ref.).

[2]Toth and Lippman, The Quest for Aluminum, *Mech. Eng.* **95** (9) 24 (1973).

[2a]t = 1000 kg.

Tabla 14.1 Productos químicos y metales fabricados electroquímicamente

Material	Proceso	MJ/kg	Voltaje por celda o por horno	Consumo anual de energía
Alúmina fundida	Fusión electrotérmica	8-12	100 110	Grande
Aluminio	Reducción electrolítica de la alúmina a aluminio	75-95	5.5 7	Muy grande
Amoniaco sintético	Hidrógeno electrolítico; hidrogenación a presión	51		Pequeño
Cadmio	Precipitación electrolítica de los residuos de zinc-plomo	6	2.6	Pequeño
Calcio	Reducción electrotérmica	175-190	—	Pequeño
Carburo de calcio	Reducción electrotérmica	10-11	—	Muy grande
Cianamida de calcio	Reducción electrotérmica	10	—	Grande
Sosa cáustica, cloro	Electrólisis de salmuera	10.6	3.4 4.5	Muy grande
Cobre	Extracción electrolítica de cobre	8-12	1.9 2.4	Grande
	Refinación electrolítica	0.7-1.5	0.18 0.4	Muy grande
Ferrocromo, 70%	Fundición electrotérmica	16-24	90 120	Grande
Ferromanganeso, 80%	Reducción electrotérmica	12-24	90 115	Muy pequeño
Ferromolibdeno, 50%	Fundición electrotérmica	24-32	50 150	Pequeño
Ferrosilicio, 50%	Fundición electrotérmica	16-28	75 150	Muy grande
Ferrotungsteno, 70%	Fundición electrotérmica y refinación	12-16	90 120	Pequeño
Ferrovanadio	Función electrotérmica	16-28	150 250	Pequeño
Oro	Refinación electrolítica	1.2	1.3 1.6	Muy pequeño
Grafito	Cambio electrotérmico	12-16	80 200	Grande
Hidrógeno y oxígeno	Electrólisis de agua alcalinizada	138	—	Pequeño
Hipoclorito	Electrólisis de solución de sal con mezclado	—	—	Mediano
Hierro	Reducción en horno de arco	8-12	—	Ninguno
Vaciados de hierro	Fusión eléctrica			
	Sistema duplex	0.55	—	Muy pequeño
	Continuo	1.78		
Hierro esponjoso	Reducción electrotérmica a baja temperatura	1.6	—	Muy pequeño
Plomo	Refinación electrolítica	0.7	0.35–0.6	Pequeño
Magnesio metálico	Electrólisis de cloruro de magnesio	60-100	6–7	Muy grande
Ácido fosfórico	Reducción electrotérmica a fósforo, oxidación	21	—	Grande
Fósforo	Reducción electrotérmica	32-43	—	Grande
Hidróxido de potasio	Electrólisis de solución de cloruro de potasio	8-9.5	—	Pequeño
Cuarzo fundido	Fusión electrotérmica	40-63	—	Pequeño
Silicio	Reducción electrotérmica	48	—	Pequeño
Carburo de silicio	Reducción electrotérmica	25-30	75 250	Grande
Sodio metálico	Electrólisis de cloruro de sodio fundido	56-58	—	Grande
Clorato de sodio	Electrólisis de solución de cloruro de sodio (mezclado)	20	2.8 3.5	Pequeño
Vaciados de acero	Fusión eléctrica, carga en frío	2-2.4	—	Grande
Lingote de acero	Fusión eléctrica o refinación de la carga fundida	0.8	—	Grande
Zinc	Precipitación electrolítica	11-12	3.5–3.7	Muy grande

FUENTE: Basado en Hasar Doc. 103, 750 Gorg.

corriente directa como agente químico. Conjuntos de motogeneradores, generadore acíclicos y rectificadores de arco de mercurio se han venido empleando para consegu las corrientes de bajo voltaje y alto amperaje que se requieren, pero ya todos son obso letos en la actualidad, aunque algunos se siguen utilizando. Puesto que es deseab una corriente directa con fluctuaciones, por lo general se seleccionan rectificadores d estado sólido, de fase múltiple y rectificadores controlados por silicio.

ALUMINIO

El aluminio es el metal más abundante en el mundo. Constituye el 8% de la porción sólida de la corteza terrestre. Todos los países poseen grandes existencias de materiale que contienen aluminio, pero los procesos para obtener aluminio metálico a partir d la mayor parte de estos compuestos no son económicos todavía.

HISTORIA. El aluminio metálico fue obtenido en forma pura, por primera vez, e 1825, por Oersted, quien calentó el cloruro de aluminio con una amalgama de potasi y mercurio. En 1854, Henri Sainte-Claire Deville produjo aluminio a partir de clorur de sodio-aluminio, calentándolo con sodio metálico. El proceso funcionó durante unc 35 años y el metal se vendía a 220 dólares el kilogramo. Ya para 1886 el precio se habí reducido a 17 dólares el kilogramo. En 1886, Charles Hall produjo el primer alumini por el proceso actual, a gran escala; esto es, la electrólisis de la alúmina en un baño d criolita fundida. En el mismo año, Paul Heroult obtuvo una patente francesa por u proceso similar al de Hall. En 1893, la producción de aluminio había aumentado y tan rápidamente por el método de Hall que el precio se había desplomado hasta 4.4 dólares el kilogramo. La industria creció en forma segura, basada firmemente en lo mercados nuevos y en aumento creados, sobre todo, por sus propios estudios sobre la propiedades del aluminio y las rutas de consumo económico de este nuevo metal. Co este aumento en la producción se produjo una disminución en el costo que llegó e gran medida a los clientes, pues el precio se redujo a 33 centavos por kilogram (en 1945). El precio ha aumentado gradualmente, y en 1980 era de 1.58 dólares p kilogramo, lo que reflejaba la inflación y los fuertes aumentos en los precios de los co tos de la electricidad. El aluminio es un metal no ferroso de gran importancia.

USOS Y ECONOMÍA. El consumo de aluminio está en aumento[3] (Tabla 14.2). En l tabla 14.3 se presentan las principales vías de distribución. La combinación poc usual de ligereza y resistencia hace que el aluminio sea aplicable para mucho usos e los que otros metales no son adecuados. Considerado sobre la base de peso por peso, aluminio tienen el doble de conductividad que el cobre y tiene también una alta duct lidad a temperaturas elevadas. El aluminio está aleado, por lo general, con otros me tales como cobre, magnesio, zinc, silicio, cromo y manganeso, lo que aumenta su util dad. El aluminio metálico o sus aleaciones, en particular las de magnesio, se emplea

[3]Aluminum Makers Like the Odds, *Chem. Week* 126 (5) 16 (1980).

Tabla 14.2 Producción de aluminio primario* para algunos años seleccionados (Estados Unidos)

Año	Producción, kt	Año	Producción, kt
1920	63	1974	4457
1930	105	1975	3526
1938	130	1976	3865
1943	836	1977	4126
1952	852	1978	4567
1960	1831	1979	4566
1965	2504	1980	4664
1970	3615	1981	

* Aluminio virgen solamente; tiene lugar gran parte de recuperación secundaria (alrededor del 20% del total). Por lo general, Estados Unidos es un importador neto de aluminio.

FUENTES: Statistical Committee, *The Aluminum Association Statistical Abstract of the U.S.*, 102 ed.

en estructuras para aviones, automóviles, camiones y vagones de ferrocarril, para conductores eléctricos y para partes estructurales fundidas y forjadas. Cuando se utiliza de manera correcta,[4] el aluminio resiste muy bien la corrosión. Su resistencia y su ductilidad aumentan a temperaturas por debajo de cero, que es lo opuesto de lo que sucede con el hierro y el acero.

PRODUCCIÓN. El aluminio metálico[5] se obtiene por reducción electrolítica de la alúmina pura[6] en una baño de criolita fundida. Para lo relacionado con la alúmina pura, véase el capítulo 20. No se posible reducir la alúmina con carbón debido a que se forma Al^4C^3, y una reacción inversa entre el vapor de aluminio y el $C0^2$, en el condensador, reforma de nuevo y rápidamente el óxido de aluminio original. El cambio de entalpía relacionado con la reacción

$$Al_2O_3 + 1\tfrac{1}{2}C \rightarrow 2Al + 1\tfrac{1}{2}CO_2 \qquad \Delta H = 1100 \text{ kJ at } 1000°C$$

es equivalente a 20.3 MJ de energía por kilogramo de aluminio producido. Sin embargo, en la práctica real se emplea algo de energía para llevar a los reactantes a la temperatura adecuada, y pierde algo en el calor sensible de los productos. Se forma un poco de monóxido de carbono en la reacción, y esto aumenta la ΔH positiva que representa, en la práctica, hasta entre 47.5 y 71.4 MJ/kg. En consecuencia, este metal no puede obtenerse en forma económica, a menos que se disponga de energía eléctrica barata. El carbón para la reducción proviene del ánodo, y se requiere entre 0.5 y 0.6 Kg de carbón por kilogramo de metal. Aunque la cantidad teórica requerida por la ecuación es 0.33 kg, el dióxido de carbono desprendido contiene entre 10 y 50% de monóxido de carbono, por lo que se requiere más en la práctica.

[4] Aluminum for Process Equipment, Part I, *Chem. Eng.* 73 (18) 116 (1966); Part II, *Chem. Eng.* 73 (20) 142 (1966).

[5] Para otros procesos que no son competitivos y que se han investigado, véase ETC, 3d., vol. 2, 1978, p. 151; Go Directly to Aluminum, *Chem. Week* 100 (11) 89 (1967); New Processes Promise Lower-Cost Aluminum, *Chem. Eng. New* 51 (9) 11 (1973); Alcoa's Electrolytic Aluminum Process, *Chem. Week* 112 (23) 55 (1973).

[6] PUK Process Separates Aluminum (sic., actually alumina) from Low-Grade Ore, *Chem. Eng. News* 53 (14) 20 (1975).

Tabla 14.3 Distribución para uso final del aluminio en Estados Unidos. (en miles de toneladas métricas)

Uso final	1966	1971	1978	%
Edificación y construcción	902	1258	1292	24
Transporte	887	814	1242	22
Contenedores y empaques	336	688	1264	23
Eléctrico	591	649	594	11
Artículos duraderos de consumo	414	440	462	8
Maquinaria y equipo	297	292	395	7
Exportaciones	265	258	n.a.	
Otros	413	331	247	4
Total	4105	4730	5496	99

Los pasos que se siguen en la producción del aluminio metálico son

Se instala o se reemplaza el recubrimiento de la celda.
Se manufacturan los ánodos de carbono y se usan en la celda.
Se prepara el baño de criolita y se controla su composición.
Se disuelve la alúmina en el baño de criolita fundida.
La solución de aluminio en la criolita fundida es electrolizada para formar aluminio metálico, que sirve como cátodo.
El electrodo de carbono es oxidado por el oxígeno liberado.
El aluminio fundido se extrae de las celdas, aleado (si se desea), fundido en lingotes y enfriado.

Las celdas electrolíticas son contenedores gigantes de acero en forma de caja. Dentro de cada uno hay un compartimiento catódico recubierto con una mezcla apisonada de brea y carbón de antracita o coque, cocida ahí mismo por el paso de la corriente eléctrica, o con bloques catódicos precocidos pegados unos con otros. Esta cavidad del compartimiento catódico puede tener entre 30 y 50 cm de profundidad, y hasta 3 m de ancho y 9 m de largo, dependiendo del tipo de celda y de la carga para la que fue diseñada. El espesor del recubrimiento de la cavidad varía entre 15 y 25 cm en los lados, y entre 26 y 46 en el fondo. El aislamiento térmico, que consiste en ladrillo refractario, bloques de asbesto, u otros materiales semejantes, se coloca entre el recubrimiento de la cavidad y la celda de acero. En el área del fondo del recubrimiento de la cavidad se empotran unas barras grandes, de acero, que sirven como colectores de corriente catódica, y continúan hacia afuera a través de unas aberturas en la coraza para conectarse con la barra del cátodo. Los recubrimientos de las celdas duran entre 2 y 4 años. Cuando ocurre una falla, por lo general es resultado de la penetración del metal hacia los colectores catódicos, a los que disuelve, o de la penetración de metal hacia fuera de

la coraza de acero, donde se escapa alrededor de los colectores. Todo el recubrimiento, el aislamiento y el conjunto colector, se reemplazan entonces. El nuevo recubrimiento de la celda constituye una parte apreciable de los gastos de producción, e incluye no sólo el costo de mano de obra, los colectores, el recubrimiento y los materiales aislantes, sino también la pérdida de materiales del electrólito, absorbidos por el recubrimiento gastado (en la actualidad, los productores recuperan, al menos, algo de estos materiales del electrólito).

En el proceso Hall-Heroult se utilizan dos tipos de celdas, las que tienen ánodos múltiples precocidos (Fig. 14.1 y 14.2), y las de ánodo autococido o ánodo Soderberg. En ambos tipos, los ánodos están suspendidos en una superestructura que se extiende sobre la cavidad de la celda, y están conectados a una barra colectora anódica móvil, de modo que se puede ajustar su posición vertical. Los bloques de ánodos precocidos se fabrican a partir de una mezcla de coque de petróleo de baja ceniza, calcinado, y alquitrán o brea; se forman en prensas hidráulicas y se cuecen hasta a 1100°C.

Las celdas anódicas de Soderberg[7] (Fig. 14.3) tienen un solo ánodo grande que ocupa la mayor parte de la cavidad de la celda. El ánodo está encerrado en una caja de acero, abierta, con lados verticales a través de los cuales se sumerge en el electrólito. Cuando las celdas se ponen a funcionar por primera vez, se llevan a la temperatura de operación por medio de calentamiento con resistencias eléctricas; los ánodos se ponen en contacto con una capa de partículas de coque en el fondo de la cavidad de la celda y se hace pasar corriente en corto circuito a través de la celda hasta alcanzar la temperatura que se desea. Se añaden materiales al electrólito en la cavidad de la celda alrededor de los ánodos; a medida que estos materiales se funden en forma gradual, se van

[7]ETC, 3d., vol. 2, 1978, p. 147; Aluminum Cell Modification Cuts Energy Use, *Chem Eng News* 53 (31) 19 (1975). El empleo de las celdas Soberrg en Estados Unidos está disminuyendo es el turno para que el precocido reduzca el costo de cocido del electrodo.

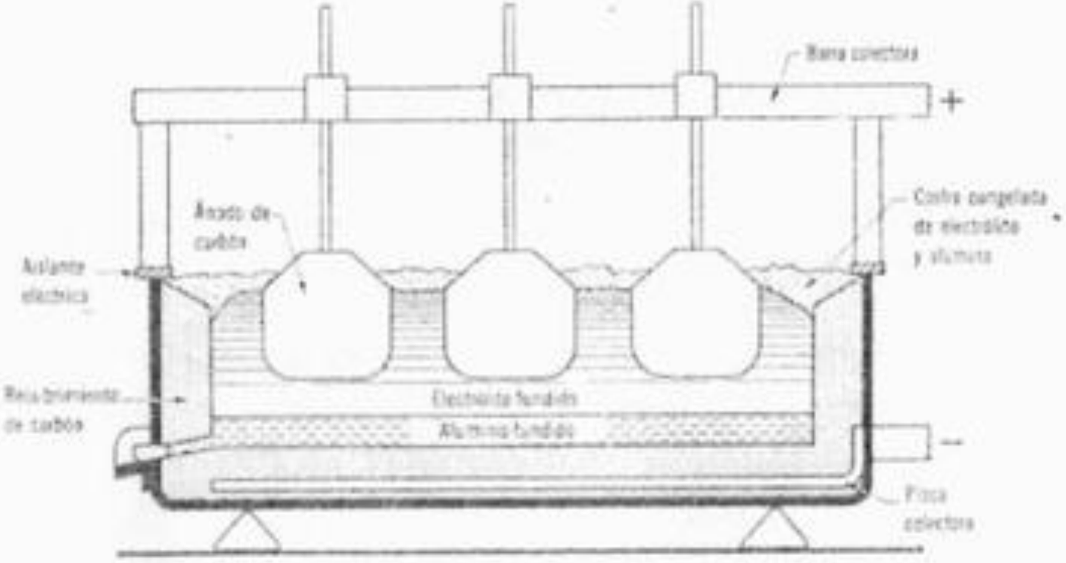


Fig. 14.1 Diagrama transversal de un recipiente de reducción de aluminio. (*Aluminum Co. of America.*)

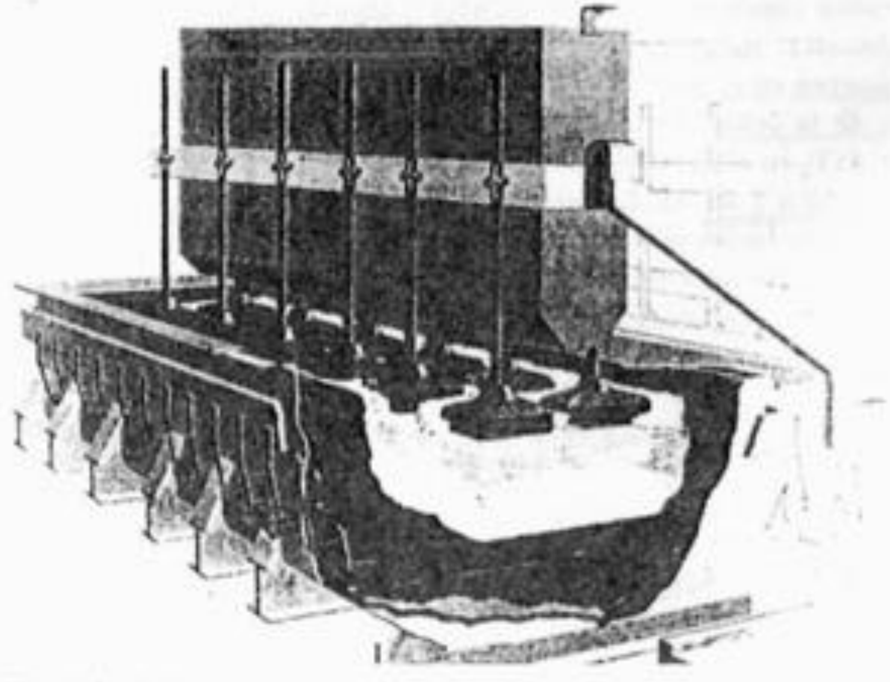


Fig. 14.2 Recipiente de reducción de aluminio, mostrando las partes reales del diagrama de la figura 14.1 y con la tolva de alúmina entre los ánodos de carbón. (*Aluminum Co. of America.*)

elevando los ánodos para poner la celda en operación. Normalmente, la distancia ánodo-cátodo es de más o menos 5 cm. El electrólito fundido consiste principalmente en criolita ($3NaF \cdot AlF_3$) además de algún exceso de AlF_3, de 6 a 10% en peso, de CaF_2, y de 2 a 6% de Al_2O_3. Se importa algo de criolita de Groenlandia, aunque la mayor parte se produce en forma sintética. El AlF_3 se produce también sintéticamente a partir de ácido fluorhídrico y de hidróxido de aluminio.

El control de la composición del electrólito es una operación importante en el proceso de producción del aluminio. Ya que el punto de fusión de la criolita pura es de

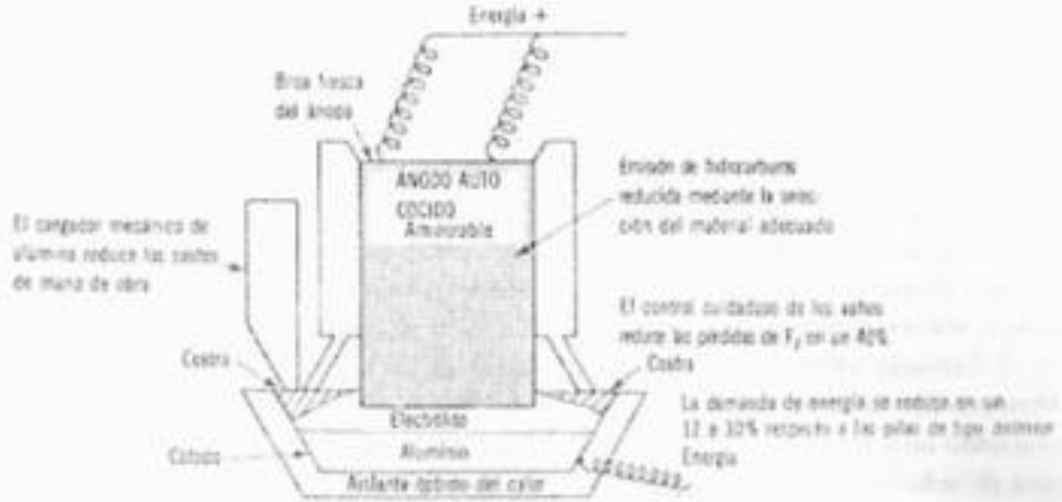


Fig. 14.3 Modificación Sumitomo de la celda Soderberg. Consumo de energía, 50, 4 MJ por tonelada métrica de aluminio.

1009°C, el electrólito contiene espatoflúor (CaF_2) y algo de AlF_3 en exceso y, junto con la alúmina disuelta, reduce la temperatura de fusión lo suficiente para permitir que las celdas se operen en el intervalo de 940 a 980°C. El exceso de AlF_3 mejora también la eficiencia de la celda. La relación en peso de NaF/AlF_3 en la criolita es de 1.50; el exceso de AlF_3 en el electrólito se ajusta para tener una relación NaF/AlF_3 en el intervalo entre 1.10 a 1.40. En las primeras semanas después de que se ha puesto en operación una celda recién recubierta, el electrólito se absorbe rápidamente en el recubrimiento y en el aislante, con marcada absorción preferente de una porción con alto contenido en sodio, que tiende a reducir la relación NaF/AlF_3 por debajo de lo deseado. Esto se compensa añadiendo un material alcalino como carbonato de sodio:

$$3Na_2CO_3 + 4AlF_3 \rightarrow 2(3NaF \cdot AlF_3) + Al_2O_3 + 3CO_2$$

Después de las primeras semanas de operación de las celdas, el electrólito tiende a agotarse en AlF_3 por la volatilización de compuestos ricos en AlF_3, por la reacción con la sosa cáustica residual en la alúmina y por la hidrólisis a partir del aire o de materiales añadidos:

$$3Na_2O + 4AlF_3 \rightarrow 2(3NaF \cdot AlF_3) + Al_2O_3$$
$$3H_2O + 2AlF_3 \rightarrow Al_2O_3 + 6HF$$

Los fluoruros volatilizados y el ácido fluorhídrico gaseoso se colectan, junto con otros gases desprendidos de las celdas, por medio de campanas colectoras de gas, o bien se hacen pasar múltiples a lo largo de los grandes ductos, hacia las instalaciones centrales de tratamiento de gas y de recuperación. Los lavadores secos recuperan las partículas y hacen reaccionar el HF con Al_2O_3, lo que se alimenta entonces a la celda. La recuperación debe ser muy eficaz, ya que aun cantidades pequeñas de fluoruros en el aire dañan seriamente la vegetación. Las pérdidas en el electrólito requieren adiciones periódicas de AlF_3 para mantener la composición deseada. El pequeño porcentaje de cal que aparece normalmente como impureza en la alúmina basta para mantener la concentración deseada de espatoflúor a través de la reacción:

$$3CaO + 2AlF_3 \rightarrow 3CaF_2 + Al_2O_3$$

Durante la operación de la celda se forma una costra congelada en la superficie del baño fundido. Se añade alúmina encima de la costra, en donde se precalienta y se elimina su agua absorbida mecánicamente. La costra se rompe periódicamente y la alúmina se agita dentro del baño para mantener una concentración de 2 a 6%. El requerimiento teórico es 1.89 kg de alúmina por kilogramo de aluminio; en la práctica, el número real es aproximadamente 1.91. Cuando se agota la alúmina en el baño, ocurre el llamado *efecto de ánodo*, en el cual se forma una película delgada de tetrafluoruro de carbono sobre el ánodo, de modo que el baño ya no moja su superficie, causando una abrupta elevación en el voltaje de la celda, lo que se indica por una lámpara de señales o por una campana derivada a través de la celda y que no opera con el voltaje normal de la celda. Cuando esto sucede, se agita la alúmina dentro de la celda, aunque el tiempo no coincida con la adición rutinaria periódica de la alúmina,

y el proceso de electrólisis, así como el voltaje de la celda, vuelven a la normalidad. E todavía incierto el mecanismo real, mediante el cual se disuelve la alúmina en el bañ fundido y se descompone electroquímicamente. Los resultados finales son la liberació de oxígeno en el ánodo y el depósito de aluminio metálico en el cátodo. El oxígeno s combina con el ánodo de carbono para formar CO y CO_2, predominando el CO_2.

PROCESOS ALTERNOS. Debido a la gran cantidad de energía eléctrica utilizada en la preparación del aluminio, se están buscando activamente sistemas menos intensos en energía para su preparación, pero todavía ninguno de ellos se encuentra en uso a gra escala. Una atención cuidadosa a los detalles de manufactura ha reducido la energía requerida por el el proceso Hall-Heroult en un 20%,[8] pero se desea una reducción mayor. En la tabla 14.4 se muestra cómo se emplea la energía en el proceso actual. El reciclaje de aluminio usado ahorra mucha energía, y esta práctica está aumentado rápidamente.[9]

Se han sugerido y probado la reducción con carbono (carbotérmica), con sodio (sodiotérmica), con manganeso (metalotérmica), reacciones especiales con AlF_3 o $AlCl_3$, y electrólisis del $AlCl_3$ (que evita la costosa refinación Bayer de la bauxita). La reducción con carbono es práctica, por razones que ya se han mencionado. La reducción con manganeso no está lo suficientemente probada para permitir una evaluación técnica o económica. La reducción con sodio tiene un costo muy alto.

El método del cloro, que implica las siguientes reacciones, parecía tan prometedor que se construyó una planta, que incluso funcionó.

$$AlCl_3(g) + 2Al \rightleftharpoons 3AlCl(g) \qquad 700\text{–}800°C$$

En la reacción se volatilizaba AlCl que era arrastrado fuera de la zona de reacción; la reacción se invertía después a temperaturas inferiores, liberando aluminio. El proyecto demostró ser impráctico debido a difíciles problemas de corrosión. Un proceso, que muestra una reducción de 30% en energía respecto a las mejores celdas Hall-Heroult,

[8] Weismantel, Needs and Knowhow Boost Aluminum Recycle, *Chem. Eng.* **84** (10) 98 (1977); Rosenzweig, Aluminum Makers Groom New Production Methods, *Chem. Eng.* **82** (15) 62 (1975).

[9] Deutsch, Aluminum: Energy Diet Pays Off, *Chem. Eng.* **86** (23) 94 (1979).

Tabla 14.4 Energía requerida para producir una tonelada métrica de aluminio

Operación	Energía térmica requerida, MJ	Energía eléctrica requerida, MJ	Total MJ
Minería y refinación	30 000	5 200	35 200
Extracción	27 000	158 900	185 900
Procesamiento en planta	30 000	17 700	47 700
Total	87 000	181 800	268 800

es operado, en escala modesta, por Alcoa. En el proceso se utiliza un sistema cerrado y las reacciones:

$$2Al_2O_3 + 3C + 6Cl_2 \rightarrow 4AlCl_3 + 3CO_2$$

$$2AlCl_3 \xrightarrow{\text{electrólisis}} 2Al + 3Cl_2$$

Los depósitos de bauxita de alto grado se están agotando rápidamente, y casi todos están fuera de Estados Unidos. Por lo tanto, se está dando atención a otras fuentes posibles. Éstas no faltan,[10] pero el problema está en la extracción económica de la alúmina suficientemente pura. En la tabla 14.5 se muestran tanto la disponibilidad como el tamaño de las fuentes alternas de aluminio.

MAGNESIO

El magnesio es un metal muy ligero, blanco plateado, que se utiliza mucho en el campo industrial. El magnesio es el octavo elemento en abundancia en el mundo. Las materias primas se encuentran distribuidas ampliamente en todo el globo, en particular si se considera que el agua de mar es una fuente práctica y muy importante de compuestos de magnesio. Las principales son dolomita ($CaCO_3 \cdot MgCO_3$), la magnesita ($MgCO_3$) y la carnalita ($MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$). Un kilómetro cúbico de agua de mar contiene 1.3×10^6 t de magnesio, lo que hace que el mar sea una fuente de 1.7×10^{24} que es una cantidad asombrosa. Se considera que escasearán las materias primas económicas para obtener el magnesio metálico o sus sales. Las sales de magnesio se consideran en el capítulo 10.

HISTORIA. Aunque el magnesio metálico fue aislado por vez primera por Bussy, en 1829, su existencia fue descubierta por Davy en 1808. Todavía hasta 1918 casi todo el magnesio que se producía era utilizado para obtener fogonazos en fotografía, y en pirotecnia. La producción de Estados Unidos en 1918 fue sólo de 129 144 kg. La investigación intensiva produjo muchos usos nuevos para el magnesio. En 1930 se fabricaba en moldeados complicados, en láminas y forjaduras, y también se perfeccionó un método para soldarlo. Durante la Segunda Guerra Mundial y después, se desarrollaron aleaciones de magnesio[11] sumamente resistentes y de poco peso, de gran importancia para la industria aeronáutica. La producción del magnesio se expandió en forma extraordinaria. Las aleaciones comunes de magnesio son **AZ91B**: Al 6.5%, Mn 0.2%, Zn 3%, y el restante magnesio para fundiciones al troquel a presión; y AZ31: Mn 1.5% y el restante magnesio para productos forjados.

[10] Felker, Seeley, Egan, and Kelmers, Aluminum from Fly Ash, *CHEMTECH* **12** (2) 123 (1982).

Tabla 14.5 Fuentes potenciales de aluminio en Estados Unidos.

Mineral	Recurso 10^6 t
Bauxita, $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$	33
Caolín, $xAl_2O_3 \cdot ySiO_2 \cdot 2H_2O$	290
Arcillas	890
Pizarra	58
Alunita, $K_2Al_6(OH)_{12}(SO_4)_4$	29
Dawsonita, $Al_2(CO_3)_3 \cdot Na_2CO_3 \cdot nH_2O$	1 600
Anortosita, (Na Ca)Al(Si,Al)Si_2O_8	13 600
Rechazo de carbón	3 000

USOS Y ECONOMÍA. El empleo más importante del magnesio, el metal estructural más ligero del mundo, está en las aleaciones con aluminio, para su utilización en partes de vehículos espaciales y de automóviles. Entre otros usos están la preparación del reactivo Grignard, en pirotecnia y en explosivos, en ánodos de sacrificio para prevenir la corrosión, en cubiertas de peso ligero para herramientas eléctricas y para automóviles, y como agente reductor en la producción de titanio, zirconio, uranio y berilio. Durante la Segunda Guerra Mundial, la producción primaria de magnesio promedió más de 96 000 anuales; después bajó a alrededor de 9100 t anuales, pero ha aumentado en forma permanente desde entonces: 1974:72 000, 1976:109 052, 1980:154 425 t. En 1980, cuatro compañías producían magnesio primario en Estados Unidos; de ellas, Dow es el principal productor. El magnesio secundario, recuperado con un gran ahorro de energía, representaba 20% de la producción total de 1980. Como es usual en el desarrollo de un material que pasa de ser una rareza a convertirse en producto de gran consumo, el precio del magnesio bajó de 4 dólares por kilogramo en 1981 a 78 centavos por kilogramo en 1970, aunque desde entonces se ha elevado a 2.55 dólares por kilogramo y todavía a más. Se recupera mucho magnesio de la chatarra (7817 t en 1977). Puesto que se requieren 170 MJ/kg para producir magnesio primario pero sólo 6.7 MJ/kg si se hace por reciclado, la recuperación es muy deseable.

PRODUCCIÓN. El método más barato para obtener magnesio es el proceso electrolítico. Durante la Segunda Guerra Mundial el magnesio se obtenía por otros dos procesos, el silicotérmico, o proceso de ferrosilicio, y el proceso de reducción con carbón. El proceso de reducción con carbón[12] nunca operó en forma satisfactoria, y su uso se abandonó desde hace mucho. El proceso silicotérmico se emplea todavía en áreas en las que la energía es cara y en donde sólo se requiere una pequeña capacidad en magnesio (Fig. 14.4).

Electrólisis del cloruro de magnesio. El cloruro de magnesio[13] se obtiene 1) de las salinas, 2) de los pozos de salmuera y 3) de la reacción entre el hidróxido de magnesio

[11] Comstock, *Magnesium and Magnesium Compounds*, U.S. Bureau of Mines Inf. Circ. 8201, 1963; Hanawalt, "Magnesium Industry," World Magnesium Conference, Montreal, October 1963; Steady Growth Forecast for Magnesium Use, *Chem. Eng. News* **57** (30) 15 (1979); Deutsch, Magnesium's Hopes Grow—but So Do Reduction Costs, *Chem. Eng.* **57** (13) 116 (1979).

[12] Para descripción y referencias, véase CPI 1, pp. 310-311.

[13] Shigley, Minerals from the Sea, *J. Metall.* **191** (1) 25 (1951); Davis, Magnesium, Maybe This Time, *Chem. Eng.* **80** (19) 84 (1973); Magnesium Cast for New Roles, *Chem. Week* **112** (3) 24 (1973).

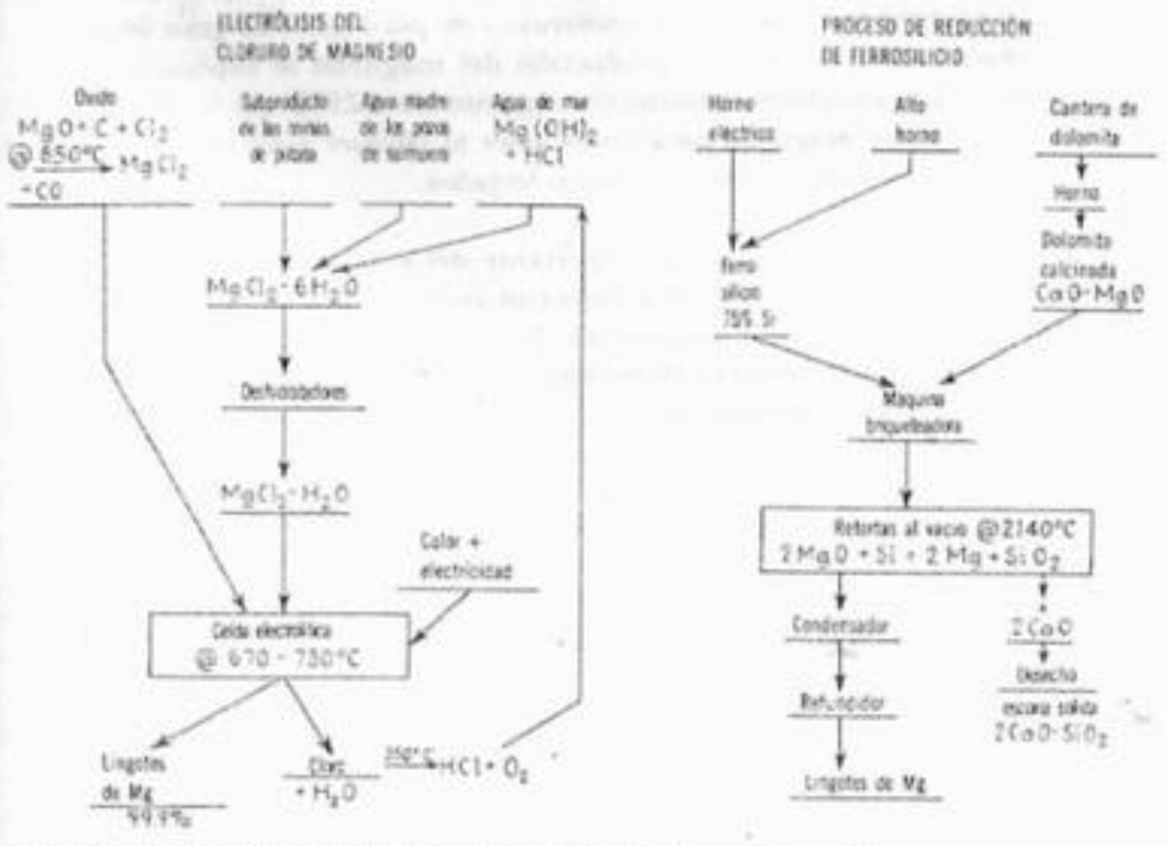
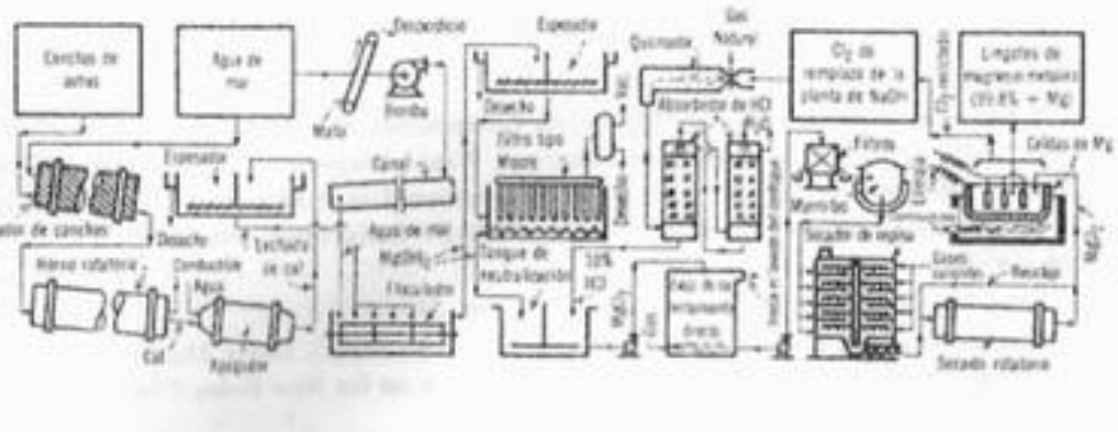


Fig. 14.4 Esquema de procesos alternos para la producción de magnesio metálico.

(de agua de mar o de dolomita) y el ácido clorhídrico (Fig. 14.5). El productor pionero, la compañía Dow Chemical en Freeport y en Velasco, Tex., obtiene magnesio electrolizando cloruro de magnesio obtenido del agua de mar, y utilizando conchas de ostras para la cal que se requiere. Las conchas de ostras, que son carbonato de calcio, casi puro se calcinan hasta obtener cal, que se apaga y se mezcla con el agua de mar, precipitando así hidróxido de magnesio (Fig. 14.5). Este hidróxido de magnesio se filtra y se trata con ácido clorhídrico preparado a partir del cloro desprendido en las celdas. Esto forma una solución de cloruro de magnesio que se evapora para obtener cloruro de magnesio sólido en evaporadores de calentamiento directo, seguido por el



secado en repisas. El cloruro tiende a descomponerse por el secado. Después de la deshidratación, el cloruro de magnesio[14] es alimentado a las celdas electrolíticas, en donde se descompone en metal y gas cloro. Estas celdas son grandes recipientes de acero recubiertos con cerámica de 1.5 m de ancho, 3.3 m de largo y 1.8 m de profundidad, con capacidad aproximada de 9 t de cloruro de magnesio y sales fundidos. Las partes internas de las celdas actúan como cátodo, y se tienen 22 ánodos de grafito suspendidos en forma vertical desde la parte superior de la celda. El arreglo es muy semejante al de la celda de sodio Down (Fig. 14.6). Se añade cloruro de sodio al baño para disminuir el punto de fusión y también para aumentar la conductividad. Las sales se mantienen fundidas por medio de la corriente eléctrica utilizada para extraer el magnesio, además de calor externo obtenido de los hornos externos calentados con gas. La temperatura usual de operación es 710°C, que es suficiente para fundir el magnesio (p.f. 651°C). Cada celda opera aproximadamente a 6 V y entre 80 000 y 100 000 A, con una eficiencia de corriente por encima del 80%. Los requerimientos de energía

[14]Teaming Up to Tap Brines, *Chem. Week* 98 (8) 15 (1966); Magnesium Makes Its Move, *Chem. Eng.* 76 (18) 60 (1969); Anderson, World's Nations Scramble for Sea's Riches, *Chem. Eng. News* 52 (9) 18 (1974).

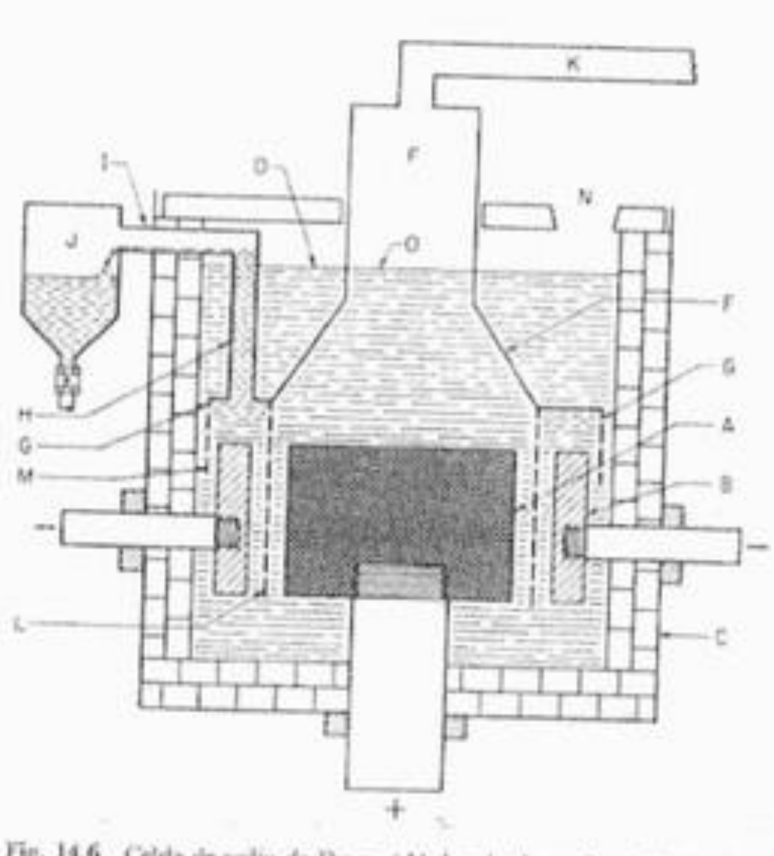


Fig. 14.6 Celda de sodio de Down. (A) Ánodo de grafito; (B) cátodo de hierro; (F) domo para colectar el cloro; (K) tubería para extraer el cloro; (G) colector anular de sodio (H) e (I) tuberías para conducir el sodio al recipiente (J); (L) y (M) mallas metálicas soportadas por (F) que sirven para separar los productos de la celda (C) coraza de la celda hecha de acero pero recubierta con ladrillos refractarios; (N) puerto de carga

CIUDAD UNIVERSITARIA

son 63.4 MJ/kg de magnesio producido. El magnesio fundido es liberado en el cátodo y sube a la superficie del baño, donde unos canales lo llevan a los pozos de metal que están frente a la celda. Se extrae magnesio metálico con 99.9% de pureza varias veces durante el día, y cada cucharada contiene bastante metal para llenar un molde de autopeletización de 20 kg.

Proceso silicotérmico o de ferrosilicio.[15] Durante la Segunda Guerra Mundial, el gobierno de Estados Unidos financió la construcción de seis plantas silicotérmicas (Fig. 14.4) con una capacidad total estimada de 64 000 t/año, que finalmente fueron desmanteladas. Más tarde, representantes de intereses privados construyeron plantas silicotérmicas en Selma, Ala, y en Addy, Wash. La reacción de este proceso es:

$$2(MgO \cdot CaO) + \frac{1}{4}FeSi_4 \rightarrow 2Mg + (CaO)_2SiO_2 + \frac{1}{4}Fe$$

El proceso consiste en merclar dolomita molida, totalmente calcinada, con ferrosilicio molido de 70 a 80%, y 19 de espatoflúor (eutéctico), y peletizar. Los pellets se cargan en el horno. Se aplican un alto vacío y calor (170°C). El óxido de calcio presente en la dolomita calcinada forma silicato dicálcico insoluble que se retira de la retorta al final de la corrida. En una variante del proceso (sistema magnatérmico) se añade suficiente Al_2O_3 para producir una escoria líquida; la operación se lleva a cabo a una temperatura alta (1 600°C). La retorta de aleación de cromo está equipada con un tubo condensador con un recubrimiento que se puede retirar. La reacción se hace a un vacío muy alto (13 a 20 Pa), y el magnesio liberado se colecta en el recubrimiento del condensador. Al final de la corrida, el horno se ha enfriado parcialmente, y el magnesio se extrae del condensador por un procedimiento basado en la diferencia en la contracción del magnesio y del acero, y es llevado a horno de refundido. Por lo general, este proceso no es competitivo.

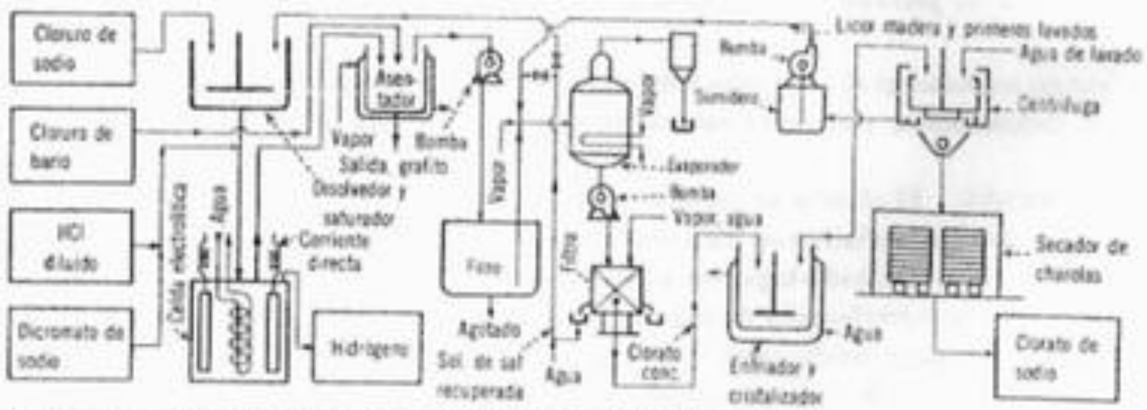
SODIO[16]

El sodio es un metal blanco plateado, muy activo. Reacciona violentamente con el agua y por lo general se preserva en contenedores bajo una cubierta de nitrógeno o, lo que es menos satisfactorio, bajo keroseno seco. Anualmente se utilizan alrededor de 60 000 t de sodio en la manufactura del tetraetilo y tetrametilo de plomo, y el resto se emplea en la reducción de los metales (en particular, del titanio), Na_2O_2, desincrustación metálica, colorantes, productos farmacéuticos y herbicidas. El consumo total en Estados Unidos en 1981 fue de 102 000 t.

PRODUCCIÓN. El método más importante de preparación de sodio es la electrólisis del cloruro de sodio fundido. La reacción incluida es:

$$2NaCl \rightarrow 2Na + Cl_2$$

[15]Schrier, Silicothermic Magnesium Comes Back, *Chem. Eng.* **59** (4) 148 (1952).
[16]*Sodium-NaK Engineering Handbook*, Gordon and Breach, New York, 1972.



Para producir 1 t de clorato de sodio se requieren los siguientes materiales.

Sal (cloruro de sodio)	514	kg	Energía eléctrica, cd	18 400 MJ
Ácido clorhídrico	12.3	kg	Vapor	5t
Dicromato de sodio	0.45	kg	Requerimientos del motor	228 MJ
Cloruro de bario	5.9	kg	Agua (25°C)	22 t
Grafito consumido	7.7	kg	Mano de obra	8 horas-h

Fig. 14.7 Diagrama de flujo para la manufactura del clorato de sodio.

La celda para esta electrólisis consiste en una caja de acero cerrada, rectangular, recubierta con material refractario (Fig. 14.6). El ánodo está hecho de carbón y el cátodo de hierro.[17] El ánodo y el cátodo se disponen en compartimientos separados para facilitar la recuperación del sodio y del cloro. El cloruro de sodio tiene un punto de fusión elevado (804°C), pero se le añade cloruro de calcio para bajarlo, y la celda se opera a 600°C. El eletrólito es un eutéctico de 33.2% de cloruro de sodio y 66.8% de cloruro de calcio. La temperatura más baja aumenta la vida del recubrimiento refractario de la celda, facilita la recolección del cloro y evita que el sodio forme una niebla que es difícil recuperar. En el cátodo se colecta una mezcla de sodio y calcio, pero la solubilidad del calcio en el sodio disminuye con la disminución en la temperatura, de modo que los cristales de calcio, que son más pesados y que se forman a medida que la mezcla se enfría, se asientan de nuevos en el baño. El sodio crudo se filtra a 105 o 110°C, y se obtiene sodio de una pureza de 99.9%. Éste se hace correr fundido dentro de un tanque lleno de nitrógeno, se deja solidificar y se embarca.

CLORATOS Y PERCLORATOS[18]

El clorato de sodio se fabrica en grandes cantidades (alrededor de 258 000 t en 1981). Cerca de la mitad de la producción se emplea en el blanqueado de pulpa, y el resto se

[17]Downs, Electrolytic Process and Cell, U.S. Patent 1,501,756 (1924); Zabel, Metallic Sodium, *Chem. Ind.* **65** 714 (1949).
[18]Schumacher, *Perchlorates*, ACS Monograph, Reinhold, New York, 1960; ECT 3d ed., vol 5, 1979, p. 633; Reynolds and Clapper, The Manufacture of Perchlorates, *Chem. Eng. Prog.* **57** (11) 138 (1961); Remirez, Producing Captive Sodium Chlorate in Integrated Pulp Mills, *Chem. Eng.* **74** (17) 136 (1967).

utiliza en impulsores sólidos para cohetes (a través de perclorato de amonio), en herbicidas, defoliadores, y el perclorato de potasio para explosivos.

PRODUCCIÓN. El *clorato de sodio* se produce por electrólisis de una salmuera saturada y acidulada, mezclada con dicromato de sodio (más o menos 2 g/L) para reducir la acción corrosiva del ácido hipocloroso presente. En la figura 14.7 se muestran los pasos esenciales en la manufactura de este producto químico. La solución de salmuera se hace a partir de agua blanda o de condensado del evaporador, y sal de roca purificada de calcio y magnesio. La celda rectangular de acero se llena con la solución de salmuera o con una solución de sal recuperada, hecha a partir de clorato que contiene sal recuperada, disuelto en condensado del evaporador. Los electrodos son grafito y acero para las celdas pequeñas, grafito y grafito para las celdas más grandes, y en los nuevos diseños de celdas, ánodos dimensionalmente estables (ADE) de titanio recubierto. También se están probando ánodos se tantalio y de niobio. Los ánodos mejorados dan como resultado altas eficiencias de celda y densidades de corriente mucho mayores. La temperatura de la celda se mantiene a 40°C (mayor cuando se emplean ánodos ADE) por medio de agua de enfriamiento. Los productos de la electrólisis son, en realidad, hidróxido de sodio en el cátodo y cloro en el ánodo, pero como no hay diagrama en la celda, hay un mezclado y se forma hipoclorito de sodio, que es oxidado entonces hasta clorato. La reacción global es:

$$NaCl(aq) + 3H_2O(l) \rightarrow NaClO_3(aq) + 3H_2(g) \qquad \Delta H = 937 \text{ kJ}$$

El licor acabado de la celda se bombea a unos tanques en donde se calienta con vapor vivo a 90°C para destruir cualquier hipoclorito que pueda estar presente. El licor se analiza para determinar el contenido de cromato, y se introduce la cantidad requerida de cloruro de bario para precipitar casi todo el cromato presente. El lodo de grafito de los electrodos y el cromato de bario se sedimentan en el fondo del tanque, y el licor claro se bombea a través de un filtro hacia los tanques de almacenamiento del evaporador. El licor en el tanque de almacenamiento se neutraliza con carbonato de sodio y se evapora en un evaporador de doble efecto hasta que contiene aproximadamente 750 g/L de clorato de sodio. Después de la evaporación, el licor se deja sedimentar para extraer el cloruro de sodio, que constituye la sal recuperada, y el clorato, para ser empleado de nuevo. El líquido sedimentado se filtra y se enfría. Los cristales de clorato de sodio que se separan, se pasan a una centrífuga y se secan.

El *perclorato de potasio* se obtiene por conversión del clorato de sodio en perclorato de sodio en unas celdas electrolíticas de acero, que tienen ánodos de platino, y que operan entre 5.5 y 6.0 V, 2 500 A, y una temperatura de 65°C. La solución filtrada de cloruro de potasio se añade al perclorato de sodio, precipitando cristales de perclorato de potasio, que son centrifugados, lavados y secados. El licor madre contiene ahora cloruro de sodio, que puede utilizarse como alimentación de la celda para la manufactura del clorato de sodio. El perclorato puede producirse también por electrólisis de soluciones de cloruro de potasio.

El clorato de potasio se emplea en los fósforos, productos farmacéuticos y mezclas pirotécnicas. La mayor parte de las mezclas de sustancias orgánicas y cloratos son explosivas, por lo que su uso debe ser limitado a los expertos.

OTROS PRODUCTOS

En otra parte de este libro se presentan algunos procesos electrolíticos, como en el capítulo especial (Cap. 13) referente a la sosa cáustica y al cloro. El hidrógeno y el oxígeno electrolíticos se incluyen con los otros procedimientos para el hidrógeno en el capítulo 7 sobre gases industriales. Se hace mención del flúor electrolítico en el capítulo 20. En Alemania, el HCl se electroliza para la producción de cloro e hidrógeno a 66°C.[18a]

COMPUESTOS ORGÁNICOS[19]

A medida que la ciencia de la química electroorgánica se fue afirmando, la tecnología empezó a echar raíces, y muestra ahora signos de una mayor expansión. La electricidad es cara como energía, pero relativamente barata si se considera como reactivo. Se pusieron a prueba varios procesos electroorgánicos, pero se abandonaron después, cuando se descubrieron rutas químicas o biológicas menos caras. El sorbitol, el manitol y el ácido glucónico y sus sales, se han obtenido por la electrooxidación de la glucosa. La mayor operación a escala industrial que se emplea actualmente es la conversión del acrilonitrilo a adiponitrilo; Monsanto[20] opera una planta muy grande.

Entre otras plantas que se operan a pequeña escala o que se están experimentando en el extranjero, están unas de ácido dihidroftálico a partir de ácido ftálico, de pinacol a partir de acetona, de sebacato de dimetilo a partir de monometiladipato, de perfluoración de varias aminas y ácidos orgánicos, algunas menos que las de derivados perfluorados, y de tetraetilo de plomo.

CELDAS PRIMARIAS Y CELDAS SECUNDARIAS[21]

Las reacciones químicas pueden utilizarse para convertir energía química en energía eléctrica, que es la inversa de los procedimientos presentados en las primeras partes de

[18a]Chlorine: New Process, *Chem. Eng.* **72** (3) 62 (1965).

[19]Eberson and Weinberg, Electroorganic Synthesis, *Chem. Eng. News* **49** (4) 40 (1971); Fitzjohn, Electro-organic Synthesis, *Chem. Eng. Prog.* **71** (2) 85 (1975); Dotson, Modern Electrochemical Technology, *Chem. Eng.* **85** (16) 106 (1978); Organic Electrochemistry Making Big Strides, *Chem. Eng. News* **56** (10) 20 (1978).

[20]Prescott, Monsanto's Unique Process, *Chem. Eng.* **72** (23) 238 (1965); Baizer, The Electrochemical Route to Adiponitrile, 1—Discovery, *CHEMTECH* **10** (3) 161 (1980); Danley, The Electrochemical Route to Adiponitrile, II, *CHEMTECH* **10** (5) 302 (1980).

[21]ECT, 3d ed., vol. 3, 1978, p. 503; Packing More Punch into Electric Batteries, Chem. Eng. 74 (2) 90 (1967); Remirez, Battery Development Revs Up, *Chem. Eng. News* **86** (18)

este capítulo. Puede lograrse que las reacciones químicas tengan lugar en una unidad especialmente diseñada con el propósito de obtener energía eléctrica. Estas unidades se llaman comúnmente celdas, pilas o baterías. Las celdas primarias producen electricidad por medio de una reacción química que no es fácilmente reversible, de modo que los productos químicos deben ser reemplazados después de que la reacción ha tenido lugar. Las celdas secundarias dependen de reacciones químicas que son reversibles por energía eléctrica y que, por lo tanto, no requieren reemplazo de los componentes químicos. El costo de la energía eléctrica de las baterías primarias es muy elevado, sobre todo si se utilizan para producir grandes cantidades de electricidad. Las ventas de baterías totalizaron $ 3 300 millones de dólares en 1979, de los cuales, por lo menos 600 millones fueron para ingredientes químicos, incluyendo metales.

El desarrollo de pilas secundarias de alto poder y bajo peso podría revolucionar el empleo de la energía al nivelar el factor de carga de las plantas de energía, haciendo que los vehículos impulsados por electricidad sean satisfactorios para el uso general, y logrando quizás que sean económicamente factibles la energía de los vientos y la de las mareas.

La pila seca común es un dispositivo muy antiguo, descendiente directo de la pila Leclanche. El cátodo colector de corriente es una barra de carbón, el ánodo es de zinc, el electrólito es cloruro de zinc o una mezcla de cloruros de zinc y de amonio, que forman una pasta con una sustancia que cuaje (se ha utilizado almidón y harina) con dióxido de manganeso presente como despolarizador. Un contenedor de cartón y plástico rodea y aísla esta pila "seca".

Las pilas de combustible son celdas primarias que utilizan procesos de combustión catalizados para generar electricidad. Cuando prevalecen la confiabilidad, un bajo peso por unidad de energía producida, y un nivel medio en el costo, son excelentes. Son también las unidades más prometedoras respecto a la generación eficiente a escala industrial. Ya se están construyendo importantes instalaciones que generan calladamente energía para uso doméstico y que tienen pocas partes móviles. Debido a sus características silenciosas y no contaminantes, pueden colocarse cerca del consumidor, ahorrando costos de distribución. (Véase Cap. 4 para la teoría y comentarios.) Entre los combustibles que se emplean están algunos hidrocarburos reformados, metanol, amoniaco, hidracina e hidrógeno con aire o con oxígeno, el oxidante usual.

La pila o celda secundaria más importante es la batería de almacenamiento, de plomo. Las reacciones que tienen lugar en la descarga entre dos electrodos que están sumergidos en ácido sulfúrico parcialmente diluido, son:

EN LA PLACA POSITIVA DE PERÓXIDO DE PLOMO (CÁTODO)

$$PbO_2(s) + 4H^+(aq) + 2e \rightarrow Pb^{2+}(aq) + 2H_2O(l)$$
$$Pb^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq) \rightarrow PbSO_4(s)$$
$$\overline{PbO_2(s) + 4H^+(aq) + SO_4^{2-}(aq) + 2e \rightarrow 2PbSO_4(s) + 2H_2O(l)}$$

49 (1979); New Batteries Are in the Running, *Chem. Week* **119** (22) 31 (1976); Battery Development Makes Good Progress, *Chem. Eng. News* **55** (8) 28 (1977); New Materials Boost Battery Research, *Chem. Eng. News* **56** (40) 14 (1978).

EN LA PLACA NEGATIVA DE PLOMO ESPONJOSO (ÁNODO)

$$Pb(s) \rightarrow Pb^{2+}(aq) + 2e$$
$$Pb^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq) \rightarrow PbSO_4(s)$$
$$\overline{Pb(s) + SO_4^{2-}(aq) \rightarrow PbSO_4(s) + 2e}$$

REACCIÓN GLOBAL.

$$Pb(s) + PbO_2(s) + 4H^+(aq) + 2SO_4^{2-}(aq) \rightarrow 2PbSO_4(s) + 2H_2O$$

Cuando estas reacciones tienen lugar se genera energía eléctrica. Para restaurar la actividad, esto es, para recargar la batería, se aplica energía eléctrica y las reacciones se invierten. La batería está formada por placas de plomo en forma de parrilla, llena, cuando está cargada, de peróxido de plomo en la placa positiva, y de plomo esponjoso en la placa negativa. Las placas están aisladas entre sí por medio de separadores de materiales microporosos: cloruro de polivinilo, poliéster, polipropileno, hule o vidrio. La batería se llena con ácido sulfúrico diluido. Una batería común tiene de 13 a 15 placas por celda y tienen varias celdas en serie. Produce 2 V por celda.

Otra celda secundaria que se emplea mucho es la *batería Edison*. La placa positiva consiste en peróxido de níquel y níquel metálico en escamas; la placa negativa es de hierro finamente dividido. El electrólito es una mezcla de hidróxido de potasio e hidróxido de litio. La batería se utiliza más en aplicaciones de servicio pesado, tanto industriales como en ferrocarriles.

La celda secundaria de *níquel-cadmio*[22] se parece a la celda Edison de níquel-hierro, pero tienen mayor vida de almacenamiento, ya que pierde sólo alrededor del 10% de su capacidad en las primeras 48 h, y después, 3% aproximadamente o menos por mes. En esta celda se emplea hidróxido de níquel y cadmio-hidróxido de cadmio como materiales electroquímicamente activos de los electrodos positivos y negativos, respectivamente. El electrólito es una solución acuosa de hidróxido de potasio. La reacción global en la celda puede representarse, en forma aproximada, como:

$$\underset{\text{Cargada}}{2Ni(OH)_3 + Cd} \rightarrow \underset{\text{Descargada}}{2Ni(OH)_2 + Cd(OH)_2}$$

El voltaje nominal de descarga es alrededor de 1 1/4 V por celda. Estas celdas son fuertes con baja producción de gas, eficientes a bajas temperaturas y, aunque son más caras, se emplean para servicios importantes de reserva y de emergencia, para servicio portátil y para aparatos sin cordón, como rasuradoras y cepillos de dientes. El satélite Telstar tenía un sistema de comunicación alimentado por 19 baterías de níquel-cadmio.

El desarrollo de las baterías prosigue en forma vigorosa y se están desarrollando nuevos y prometedores productos. En la tabla 14.6 se muestran algunas características obtenibles de las combinaciones de baterías menos comunes, comparadas con las mejores unidades de plomo-ácido disponibles. Los datos deben tomarse con cautela, ya que los desarrollos actuales hacen que cambien con rapidez. Para que un automóvil

[22]Booster for Battery Chemicals, *Chem. Week* **101** (13) 111 (1962).

Tabla 14.6 Características de los sistemas de baterías recargables

	Densidad de de energía de la celda KJ/kg	Temperatura de operación C°	Vida de la celda, veces que es recargable
Plomo-ácido	160–200	20–30	1000
Sulfuro de litio-hierro	630–670	380–450	1000
Tricloruro de sodio-antimonio	400	200	175
Sodio-azufre	335	250–300	400
Níquel-zinc	240	20–30	250
Níquel-hierro	160	20–30	3000
Zinc-cloro	200	30	100

pueda recorrer 100 millas a una velocidad razonable, sin recarga, se requiere una densidad de energía de 356 kJ/kg con una capacidad total de 178 000 kJ, con un costo relativamente bajo. En la actualidad, esta meta es inalcanzable.

Un nuevo desarrollo interesante promete un verdadero avance en este campo, aunque no se han calculado ni la tecnología ni los costos. Las baterías orgánicas[23] en cuya construcción no se emplea metal, con electrodos de poliacetileno o de poli (p-fenileno) y con electrólito de perclorato de tetrabutil-amonio en carbonato de propileno, tienen una buena densidad de energía y proporcionan corrientes intensas para su tamaño.

También se están estudiando baterías que emplean procesos biológicos.

REFERENCIAS SELECTAS

Baker, B. S. (ed.): *Hydrocarbon Fuel Cell Technology*, Academic, New York, 1965.

Bockris, J. O'M. *et al.*: *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, vol. 4, Plenum, New York, 1981.

Clerman, R. J., R. Joglekar, R. P. Ouellette, and R. P. Cheremisinoff (eds.): *Electrotechnology*, vol. 8, *Biotechnology and Energy Use*, ACS, Columbus, Ohio, 1981.

Dotson, R. L.: The Electron as Reagent, *CHEMTECH* **8** (1) 54 (1978).

Fleischer, A. and J. J. Lander: *Zinc-Silver Oxide Batteries*, Wiley, New York, 1971.

Graham, R. W.: *Primary Batteries, Recent Advances*, Noyes, Park Ridge, N.J., 1978.

Graham, R. W.: *Rechargable Batteries, Advances Since 1977*, Noyes, Park Ridge, N.J., 1980.

Graham, R. W. (ed.): *Primary Electrochemical Cell Technology, Advances Since 1977*, Noyes, Park Ridge, N.J., 1981.

Heise, G. W. and N. C. Cahoon (eds.): *The Primary Battery*, vol. 1, Wiley, New York, 1971.

Krümpelt, M., E. Y. Weissman, and R. C. Alkire (eds): *Electro-Organic Synthesis Technology*, AIChE Symposium Series **75**, No. 185, 1979.

Murphy, D. W., J. Broadhead, and B. H. C. Steele: *Materials for Advanced Batteries*, Plenum, New York, 1980.

Noyes, R.: *Fuel Cells for Public Utility and Industrial Power*, Noyes, Park Ridge, N.J., 1977.

Onicis, L.: *Fuel Cells*, Abacus Press, Tunbridge Wells, Great Britain, 1976.

[23]Dagani, Organic Battery Uses Polyacetylene Electrodes, *Chem. Eng. News* **59** (4) 39 (1981), Dagani, Polymer Cells Offer More Power, Less Weight, *Chem. Eng. News* **59** (41) 34 (1981), Douglas and Kirk, Batteries for Energy Storage, Parts I and II, *CHEMTECH*, **13** (1) 58 (1983); **13** (2) 120 (1983).

Capítulo **15**

Industria electrotérmica

Muchos productos químicos preparados a altas temperaturas requieren el empleo de un horno eléctrico. Los hornos eléctricos son capaces de producir temperaturas hasta de 4 100°C, que pueden compararse con las temperaturas más elevadas de los hornos de combustión comerciales, que son de alrededor de 1 700°C. Los efectos de las altas temperaturas son dobles: la velocidad de la reacción se incrementa, y se establecen nuevas condiciones de equilibrio. Estas nuevas condiciones han dado lugar a la producción de compuestos desconocidos antes del uso del horno eléctrico. Los carburos de silicio y de calcio son ejemplos de nuevos productos obtenidos de esta manera. El horno eléctrico permite un control más exacto y una mayor concentración de calor con menor pérdida térmica de la que es posible con otros tipos de horno. Esta situación favorable es causada por la ausencia de gases de combustión y por el alto gradiente de temperatura entre la fuente de calor y la masa calentada. El horno eléctrico es mucho más limpio y más conveniente para operar que el horno de combustión. Se hace funcionar por medio de corriente alterna de alto amperaje, por lo general con bajo voltaje, mientras que las industrias electrolíticas requieren corriente directa.

Los tipos principales de hornos eléctricos[1] son de arco, de inducción, de resistencia y de plasma. En un horno de arco, el calor se produce por un arco eléctrico entre dos o más electrodos, usualmente de grafito o de carbón, que pueden consumirse o no en la operación, o entre los electrodos y la carga de horno. El horno mismo es, por lo general, una coraza cilíndrica recubierta con un material refractario. Su empleo no se limita a aquellas industrias para las que es una necesidad; algunas compañías tienen operaciones de laminado para aceros de calidad común donde los hornos de arco eléctrico constituyen la única fuente de los lingotes.

Casi el 20% del acero producido en el mundo se obtiene actualmente en hornos de arco eléctrico y de inducción. Las aleaciones ferrosas se producen también en hornos de arco y de inducción. Estas operaciones se llevan a cabo, por lo general, en forma intermitente. Los hornos de arco de eje sumergido operan con alimentación continua de sólidos en la parte superior y con extracción periódica de las fases fundidas que se jun-

[1]Mantell, *Electrochemical Engineering*, 4th ed., McGraw-Hill, New York, 1960, Hamblyn, Plasma Technology and Its Application to Extractive Metallurgy, *Miner. Sci. Eng.* **9** (3) 151 (1977); Fitzgerald, Arc Furnace Steelmaking, *I&SM* **9** (1) 24 (1982).

tan en la base. Se emplean para la producción de fósforo elemental y de carburo de calcio.

El horno de inducción puede aplicarse sólo para las sustancias conductoras, como los metales, donde la energía eléctrica se convierte en calor por las corrientes inducidas presentes en la carga. El horno puede considerarse como un transformador, con la parte secundaria integrada por la carga metálica, y la primera por pesadas bobinas de cobre conectadas a la fuente de potencia. Los hornos de inducción operan a frecuencias que van desde 60 hasta 500 000 Hz, pero no es común que los que se utilizan en procesos electrotérmicos a escala comercial empleen frecuencias de más de 6 000 Hz. El efecto de calentamiento se obtiene con fuerzas de campo inferior a medida que se aumenta la frecuencia. La carga debe colocarse alrededor de un núcleo de hierro en un horno de baja frecuencia, pero este núcleo es innecesario en los hornos de alta frecuencia. Cuando el material cargado proporciona la resistencia eléctrica requerida para el calor necesario, el horno es de resistencia calentada directamente; cuando se añade a la carga algún material de alta resistencia con el propósito de crear calor, el horno es de calentamiento indirecto. Los hornos de resistencia operados en forma intermitente se utilizan para la producción de carburo de silicio y electrodos de grafito. Los hornos de resistencia de eje vertical, operados en forma continua, se emplean en la calcinación de antracita para producir carbón conductor, que se utiliza en la construcción de los cátodos de las celdas de aluminio. En la industria electroquímica se usan muchísimo los hornos de arco y de resistencia.

Un horno de arco de plasma es un horno de gas calentado eléctricamente que produce una temperatura alta (3 730 a 4 730°C). Se puede utilizar casi cualquier gas, que se hace pasar a través de un arco eléctrico que arde continuamente entre dos electrodos y que está parcialmente ionizado. El gas caliente ionizado (plasma) se introduce entonces en la cámara de reacción. Este sistema ha sido propuesto para la reducción de mineral de hierro, pero se han llevado a cabo pocas aplicaciones comerciales debido a su alto costo. Sin embargo, el interés creciente que se ha puesto en el control ambiental y en la seguridad ocupacional están haciendo menos importante el factor costo. En Sudáfrica se está construyendo una planta para producir ferrocromo con una fundición de plasma.

ABRASIVOS ARTIFICIALES

HISTORIA. Antes de 1891, todos los abrasivos utilizados eran productos naturales como diamantes, corindón, esmeril, granate, cuarzo, diatomita y colcotar. En ese año, E.G. Acheson produjo el primer abrasivo sintético en un horno de arco eléctrico hecho en casa, mientras trataba de endurecer la arcilla. Acheson halló que estos nuevos cristales duros y púrpura eran de carburo de silicio. Al descubrir que estos cristales eran lo suficientemente duros para cortar el vidrio, los vendió a los talladores de gemas, bajo el nombre comercial de carborundo, a 1 940 dólares el kilogramo.[2] Otra marca de carburo de silicio se vende con el nombre comercial de Crystolon. El óxido de aluminio fundido, el abrasivo que se usa más, se fabrica en un horno electrotérmico. El nitruro de boro o Borazon, una de las sustancias más duras hechas en forma sintética, es un producto electrotérmico.

[2]Cooper, Modern Abrasives, *J. Chem. Educ.* **19** 122 (1942); Upper, The Manufacture of Abrasives, *J. Chem. Educ.* **26** 676 (1949).

USOS Y ECONOMÍA. El descubrimiento y la producción de los abrasivos artificiales marcó el principio de la evolución de las herramientas modernas de pulido, que son de importancia fundamental en la fabricación actual precisa de gran cantidad de partes metálicas para automóviles, aeroplanos, maquinaria, troqueles y otros artículos manufacturados de nuestros días. Para disminuir el desgaste, los metalurgistas están desarrollando aleaciones más y más duras, muchas de las cuales pueden ser moldeadas solamente, en forma económica, por estos abrasivos duros artificiales. El carburo de silicio y la alúmina se utilizan también como materiales refractarios, tanto en forma de ladrillos como de material suelto, para relleno *in situ*. Entre 30 y 50% de la producción de carburo de silicio se emplea como aditivo en la manufactura del hierro y del acero. Los usos refractarios y metalúrgicos consumen en la actualidad alrededor de 70% del carburo de silicio producido, y el uso tradicional como abrasivo consume una parte menor de la producción. En Estados Unidos y Canadá, la producción de carburo de silicio es de más de 225 000 t[2a] y la del aluminio fundido es de alrededor de 180 000 t/año. El carburo de silicio impermeable[3] soporta 1 000°C y resiste la corrosión, la erosión y la coerosión.

CARBURO DE SILICIO. Las materias primas para la producción del carburo de silicio[4] son arena y carbón. El carbón se obtiene de coques del petróleo, y las arenas contienen entre 98 y 99.5% de sílice. Las ecuaciones que se dan usualmente para las reacciones que se llevan a cabo, son:

$$SiO^2(c) + 2C(amorfo) \rightarrow Si(c) + 2CO(g) \qquad \Delta H = +606 \text{ kJ}$$
$$Si(c) + C(amorfo) \rightarrow SiC(c) \qquad \Delta H = -127.7 \text{ kJ}$$

La reacción total obtenida al combinar estas ecuaciones, es:

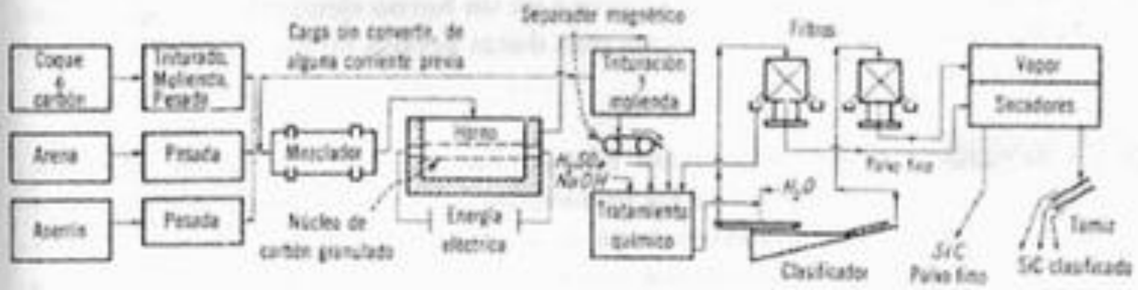
$$SiO^2(c) + 3C(amorfo) \rightarrow SiC(c) + 2CO(g) \qquad \Delta H = +478.3 \text{ kJ}$$

La figura 15.1 es un diagrama de flujo para la producción del carburo de silicio. En la figura 15.2 se muestra el horno mismo. La arena y el carbón se mezclan en una relación molar aproximada de 1:3 y se cargan en el horno. El aserrín, si se añade, aumenta la porosidad de la carga y permite la circulación de vapores y el escape del

[2a]t = 1000 kg

[3]Roe and Kwasniewski, Resist Wear and Acids with Silicon Carbide, *Chem. Eng. Prog.* **60** (12) 97 (1964); McManus, Steelmakers Searching for Refractories That'll Take the Heat, *Iron Age* **223** (40) MP-7 (1980).

[4]ECT, 3d ed., vol. 4, 1978, p. 520; New Silicon Carbide Process Being Tested, *Chem. Eng. News* **59** (29) 28 (1981).



Para producir 1 t de carburo de silicio terminado (incluida la carga sin convertir) se necesitan los siguientes materiales y servicios:

Arena	2.10 t	Aserrín (si se necesita)	0.5 t
Coque	1.40 t	Electricidad	28-33 MJ

Fig. 15.1. Diagrama de flujo para la manufactura del carburo de silicio.

monóxido de carbono producido. El horno es una pileta de 12 a 24 m de largo, de 3 m o más de ancho y de 2 a 3 m de altura. Las extremidades de la pileta son los electrodos, que están conectados a un núcleo central de calentamiento de grafito. Las paredes del horno son de ladrillos refractarios sueltos, que se mantienen en su lugar por medio de un marco de acero. No hay una pérdida excesiva de calor debido a que la carga exterior sin reaccionar sirve como aislante. A medida que se forma el carburo de silicio, aumenta la conductividad de la carga y la potencia se ajusta bajando el voltaje. Una corriente inicial típica entre los electrodos es de 6 000 A a 230 V, y la corriente final puede ser de 20 000 A a 75 V. Inicialmente, el núcleo se calienta hasta 2 040°C, pero luego la temperatura cae gradualmente hasta 1 600°C. Los bordes exteriores del horno se matienen aproximadamente a 1 370°C. La temperatura no debería alcanzar va-

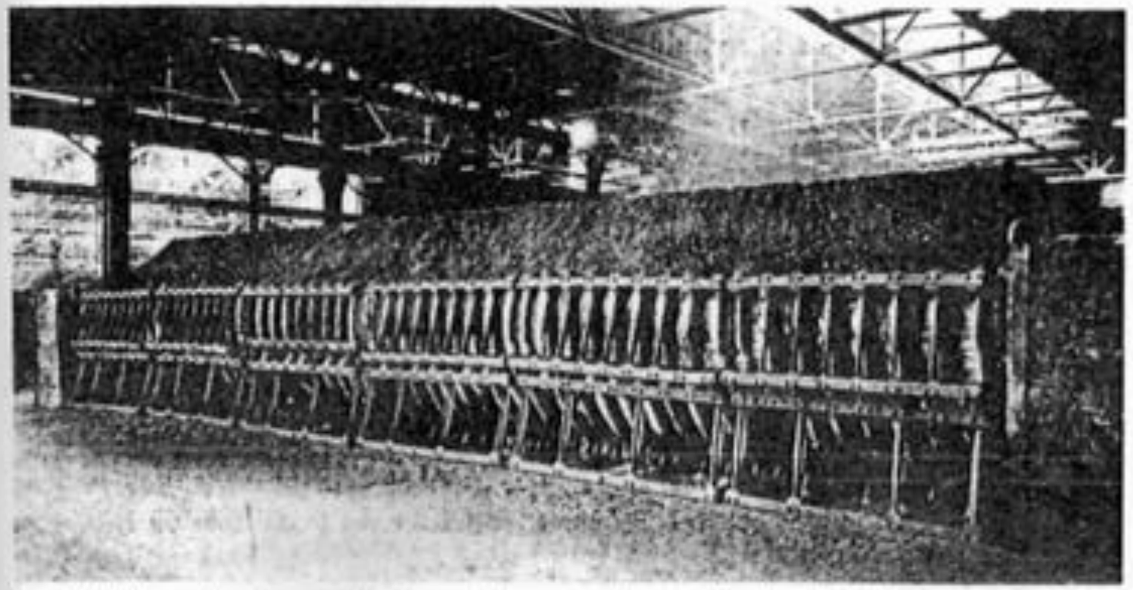


Fig. 15.2. Horno de resistencia eléctrica en el que se produce carburo de silicio de la marca Carborundo. (*The Carborundum Co.*)

lores demasiado elevados, o el carburo de silicio se descompondría con la volatilización del silicio y la formación de grafito. De hecho, fue así como se descubrió el grafito artificial.

El tiempo de reacción es de aproximadamente 36 h de calentamiento, y el enfriamiento requiere varios días. Después del enfriamiento, se retiran los cristales de carburo de silicio, con un rendimiento de 11.3 t por 75 t de carga del horno. Los pedazos más grandes de cristal se rompen, se lavan y se limpian mediante un tratamiento químico con ácido sulfúrico y sosa cáustica. Los cristales se clasifican y se tamizan, y el producto terminado va desde 6 mallas, hasta polvo fino. La parte exterior de la carga, sin reaccionar, se combina con la siguiente carga para el horno.

ÓXIDO FUNDIDO DE ALUMINIO.[5] La materia prima para los abrasivos de óxido fundido de aluminio, como los que se venden bajo el nombre comercial de Alundun y Aloxite, puede ser bauxita impura, llamada con frecuencia bauxita roja. Las impurezas, sobre todo hierro y óxidos de silicio, tienen una gran influencia en la estructura y las propiedades y deben controlarse cuidadosamente. La alúmina pura Bayer (véase Cap. 20) también es fundida para demandas particulares, por ejemplo, cuando la temperatura de una rueda de molienda debe mantenerse baja. En todo caso, el material de aluminio debe calcinarse antes de ser cargado en el horno.

El horno vertical de resistencia de arco está formado por una coraza circular de acero de alrededor de 2 m de altura, que reposa sobre un crisol de carbón que le sirve de base, de más o menos 1.5 m de diámetro. La coraza tiene un ligero ahusamiento en la parte superior para poder quitarla fácilmente desde el sistema de limpieza. La superficie exterior del horno se enfría con agua de modo que la alúmina sin fundir que está alrededor de las paredes sirva como recubrimiento refractario para el horno. Los electrodos redondos de carbón se hacen bajar dentro del horno, y se establecen arcos entre ellos y la carga fundida del horno. Por lo general, la fusión se inicia formando una trinchera en la parte superior de la primera carga y empacándola con coque grueso para transportar la corriente. Se añaden virutas de hierro para formar escoria con las impurezas de silicio. Los electrodos se bajan para hacer contacto con las terminales opuestas de la trinchera. En cuanto la alúmina comienza a fundirse, conduce la corriente, y el coque inicial se consume rápidamente. Una carga usual del horno consiste en bauxita calcinada (89%), coque (2%) y chatarra de hierro (9%). La carga se va añadiendo a medida que se funde entre los arcos, la alúmina fundida conduce la corriente y gran parte del hierro y la sílice se reducen para formar una aleación pesada que se hunde en el fondo. A medida que aumenta el nivel de la alúmina fundida, los electrodos se elevan y se añade más carga, hasta que, finalmente, el horno se llena. Se corta la corriente y toda la masa se enfría en condiciones controladas para obtener la textura deseada. Aunque este producto tiene la dureza 9 en la escala de Moh para el corindón, su estructura es globular y no es uniforme, por lo que no puede utilizarse para hacer cojinetes. Los lingotes enfriados se rompen por medio de trituradoras de rodillos, se lavan con soluciones de productos químicos y se clasifican. El producto se presenta como ruedas abrasivas, lijas y polvos abrasivos, o como moldes refractarios, por sinterizado.

[5]ECT, 3d ed., vol. 1, 1978, p. 33.

CORINDÓN O ZAFIRO ARTIFICIAL[6] Para los cojinetes duros, necesarios para los relojes y otros instrumentos modernos, el *corindón artificial* o zafiro blanco, se obtiene por cristalización de alúmina pura a través de fusión en una llama de hidrógeno-oxígeno, de cabeza, a 1 925°C, por el proceso de Verneuil. Las burbujas de cristal se cortan y pulen como se desee. Muchas gemas, como las estrellas y los rubíes transparentes, y los zafiros, se hacen también por este proceso.

CARBURO DE BORO[7] Es un abrasivo muy duro que apareció por vez primera en 1934 con el nombre de Norbide. La reacción para su producción es:

$$2B_2O_3 + 7C \rightarrow B_4C + 6CO$$

El óxido bórico se hace reaccionar con coque en un horno de carbón, de resistencia, a 1 600°C. El producto es, aproximadamente, 99% de B_4C. Tiene uso especializado como abrasivo en polvo y en formas moldeadas como toberas para la limpieza con chorros de arena.

NITRURO DE BORO El *borazón* es una forma cúbica del nitruro de boro, formado a 6.9 GPa y 1 600°C, lo que hace cambiar el nitruro de boro hexagonal ordinario a su forma cúbica. Su dureza es comparable a la del diamante, y tiene la ventaja de resistir mucho mejor la oxidación. Lo fabrica General Electric, está disponible en tamaños grandes de malla y es particularmente adecuado para la molienda.

CARBURO DE CALCIO

HISTORIA. La primera producción del carburo de calcio fue accidental. En 1892, T.L. Willson estaba tratando de preparar calcio metálico a partir de caliza y alquitrán en un horno eléctrico, en Spray, N.C. El producto obtenido, que obviamente no era calcio, fue arrojado en un río cercano, y Willson quedó asombrado al ver que liberaba grandes cantidades de gas combustible. La primera fábrica para la producción de carburo de calcio fue construida en Niagara Falls en 1896.[8]

USOS Y ECONOMÍA. El carburo de calcio se utiliza en la manufactura de cianamida, combinándolo con nitrógeno, y para la preparación de acetileno, haciéndolo reaccionar con agua. La cianamida se prepara calentando carburo de calcio en una atmósfera de nitrógeno (Cap. 10). El carburo de calcio se utilizó al principio en grandes cantidades en la producción de acetileno, pero en la actualidad es mucho más común el acetileno obtenido a partir de hidrocarburos. La producción de carburo de calcio en Estados Unidos ha disminuido de 1 × 16 en los años sesenta, a 242 000 en 1979.

[6]Flame Grown Gem Stones Enjoy Broadened Use in Optics and Jewelry, *Chem. Eng.* 68 (26) 26 (1961).

[7]Boron Carbide Process Temperature, *Chem. Eng. News*, 46 (6) 262 (1968)

[8]Carbide and Acetylene, *Chem. Eng.* 57 (6) 129 (1950).

PRODUCCIÓN. El carburo de calcio[9] se prepara a partir de cal viva y carbón a una temperatura entre 2 000 y 2 200°C.

$$CaO(c) + 3C(\textit{amorfo}) \rightarrow CaC_2(l) + CO(g) \qquad \Delta H = +466 \text{ kJ/mol}$$

La fuente de carbono es, por lo general, coque, antracita o coque de petróleo. El coque es el que se emplea más. Debe ser compacto y tener bajo contenido de ceniza, bajo punto de ignición y alta resistividad eléctrica, de modo que la masa de la carga del horno sea muy resistente al flujo de energía. Así, la energía se concentra, lo que resulta en una reacción más rápida y más completa. El fósforo debe estar ausente, ya que forma un fosfuro que se convierte en fosfina venenosa (PH_3) cuando el carburo se convierte en acetileno. La cal viva se produce quemando piedra caliza que contenga, por lo menos, 97% de carbonato de calcio. Impurezas como magnesia, sílice y hierro, dificultan la producción y producen carburo de menor pureza.

El horno para carburo no es un verdadero horno de resistencia de arco, pero ha sido desarrollado a partir del horno de arco conocido. Los hornos de lingotes, semejantes a aquellos en los que se produce óxido de aluminio fundido, han sido reemplazados, en la industria del carburo, por hornos de sangrado, continuos o intermitentes, que producen carburo fundido. El horno está formado por una coraza de acero con las paredes laterales recubiertas de ladrillo refractario común con el fondo cubierto con bloques de carbón o de antracita, para soportar las condiciones extremadamente calientes y alcalinas. La mayor parte de los hornos más grandes, usan corriente eléctrica trifásica y tienen tres electrodos verticales suspendidos en la coraza. Entre las mejoras está el horno "cerrado", en el que casi todo el monóxido de carbono de la reacción se recolecta y utiliza, y los electrodos continuos, autococidos, de Soderberg, que permiten el empleo de hornos con mayor capacidad que la de los hornos con los antiguos electrodos precocidos. El intervalo de capacidad de los hornos está comprendido, por lo general, entre 18 y 65 MJ o más, y un horno de sangrado de tres fases, de 90 MJ, produce alrededor de 180 t de producto comercial (usualmente carburo de 85%) por día. El consumo aproximado de materiales, por tonelada de carburo, es de 860 kg de cal, 590 kg de coque, 16 kg de pasta de electrodo y 108 MJ de energía. La cal y el coque se cargan en forma continua, con sangrado continuo o intermitente del producto líquido, directamente en potes enfriados de hierro forjado, de alrededor de 5 t de capacidad cada uno. El carburo se enfría, tritura y clasifica, y luego se empaca en tambores de acero de 4.5 a 100 kg, o hasta en contenedores de 5 t para ser embarcado.

OTROS PRODUCTOS ELECTROTÉRMICOS[10]

SÍLICE FUNDIDA. Este material de construcción, sumamente útil para las industrias químicas, se calienta hasta la temperatura de fabricación en un horno eléctrico.

[9]ECT, 3d ed., vol. 4, 1978, p. 505.

[10]Para disulfuro de carbono, véase el Cap. 38, y CPI 2 para los procesos electroquímicos antiguos.

CRISTALES DE CUARZO SINTÉTICO.[11] Estos cristales se han fabricado con todo éxito, mediante un proceso hidrotérmico, en los laboratorios Bell Telephone y en la compañía Western Electric, manteniendo una solución sobresaturada de sílice en hidróxido de sodio 1 N, en contacto con placas de siembra de cristales de cuarzo, a 206 MPa, durante tres semanas, a una temperatura de alrededor de 400°C. Se hacen crecer en autoclaves especiales, con un sistema de calentamiento eléctrico de dos zonas, con una temperatura más alta para la zona de disolución, para poner en solución las virutas pequeñas de cuarzo, y permitiendo después el crecimiento en las placas preparadas de siembra de cuarzo a aproximadamente 55°C menos. Resulta así un producto satisfactorio, a un precio inferior al del cuarzo extraído en las minas. Estos cristales de cuarzo son muy importantes, verdaderamente necesarios, para su empleo en transmisores de radar, sonar, radio y televisión, así como en comunicaciones telefónicas. Un solo alambre de teléfono puede llevar cientos de mensajes al mismo tiempo, gracias a los poderes de descifrado de los filtros de cristales de cuarzo.

GRAFITO ARTIFICIAL Y ELECTRODOS. El grafito artificial y los electrodos se describen en el capítulo 8, dedicado al carbón, y el fósforo se presenta en el capítulo 16, en las industrias del fósforo. Véase también la tabla 14.1 para tener un resumen de los diferentes productos hechos por medio de procesos electroquímicos.

REFERENCIAS SELECTAS

Baddour, R. F. and R. S. Timmins (eds.): *The Application of Plasma to Chemical Processing*, MIT Press, Cambridge, Mass., 1967.
Berezhnoi, A. S.: *Silicon and Its Binary Systems*, Plenum, New York, 1960.
Blaustein, B. D. (ed.): *Chemical Reactions in Electrical Discharges*, Advances in Chemistry Series 80, ACS, Columbus, Ohio, 1969.
Campbell, I. E. (ed.): *High Temperature Technology*, Wiley, New York, 1956.
Gould, R. F. (ed.): *Literature of Chemical Technology*, chap. 7, "Abrasives," ACS Monograph, 1966.
Koselapova, R. Ya.: *Carbides*, Plenum, New York, 1971.
Kuck, P. H.: *Silicon, Mineral Facts and Problems*, 1980, U.S. Bureau of Mines Bull. 671.
Mantell, C. L.: *Electrochemical Engineering*, 4th ed., McGraw-Hill, New York, 1960.
Marshall, R. D. et al.: *Silicon Carbide*, Univ. of S. C. Press, 1974.
Schwarzkopf, R. et al.: *Cemented Carbides*, Macmillan, New York, 1960.
Sittig, M., *Thermoelectric Materials*, Noyes, Park Ridge, N.J., 1970.

[11] ... Three Weeks, *Ind. Eng. Chem.* 54 (1) 16 (1962) (se dan detalles).

Capítulo **16**

Industria del fósforo

El empleo de fertilizantes artificiales, de ácido fosfórico y de sales de fosfato y sus derivados ha aumentado mucho, debido sobre todo a una promoción de consumo insistente e inteligente por parte de los fabricantes y agencias federales. Sin embargo, antes de que se lograra un consumo completo de estos productos tuvieron que desarrollarse métodos de producción más eficientes y menos caros. Durante las décadas recientes, las distintas fábricas de fosfatos han hecho rápidos avances para recortar los costos, tanto de producción como de distribución, lo que ha permitido que los ácidos fosforoso y fosfórico, así como sus sales, se empleen en campos más vastos, y se ha logrado también la introducción de nuevos derivados. Complementando el desarrollo de más eficientes industrias del fósforo, tanto respecto a sus antiguos compuestos como a los nuevos. Estos fosfatos no son simples productos químicos inorgánicos, como se suponía hace varias décadas, y su estudio se ha convertido en una rama única y complicada de la química que algún día podría compararse con las ramas del carbono (química orgánica) o del silicio de hoy. Las propiedades de los productos químicos del fósforo son únicas debido al importante papel que juega el fósforo en muchos procesos bioquímicos, a la capacidad de los polifosfatos para acomplejar o secuestrar a muchos cationes metálicos, así como a su flexibilidad para formar varios tipos de polímeros orgánicos e inorgánicos.

HISTORIA. El empleo de materiales de fósforo como fertilizantes se practicaba inconscientemente desde mucho antes del aislamiento y descubrimiento del fósforo por parte del alquimista alemán Brand en 1669. Ya en 200 A.C., los cartagineses recomendaban y empleaban las deyecciones de aves para aumentar los rendimientos de sus campos. Los incas de Perú apreciaban tanto el guano y las deyecciones de las aves en sus islas, que matarlos era una ofensa capital. También estamos familiarizados con el uso que daban los indios americanos al pescado y a los huesos en sus métodos elementales de agricultura. Los huesos y el guano siguieron siendo las principales fuentes de fósforo y de ácido fosfórico hasta después de la mitad del siglo XIX, pero estos abastecimientos eran y todavía son limitados. En 1842 se otorgó una patente británica a John B. Lawes para el tratamiento de cenizas de huesos con ácido sulfúrico. Esta patente marcó el principio de una gran industria del fosfato ácido que se convirtió en la base de la industria doméstica de fertilizantes en Estados Unidos. Poco después se descubrieron varios grados de minerales de fosfato en Inglaterra. Primero, éstos se molían y se aplicaban directamente al suelo. No obstante, pronto se reconoció que tratando

estos minerales de fosfato con ácido sulfúrico se aumentaba la disponibilidad y la eficiencia del fosfato con fines agrícolas. En la actualidad, la acidulación con ácido nítrico o con ácido fosfórico fuerte aumenta los valores de fertilización.

ROCA FOSFÓRICA

USOS Y ECONOMÍA. Véase tabla 16.1. El empleo más importante de la roca fosfórica es en los fertilizantes. Véase capítulo 26, Industrias Agroquímicas. La tabla 16.2 es una recopilación de los procesos de tratamiento de la roca fosfórica. El fosfato tricálcico de los huesos crudos y/o cocidos al vapor y desgrasados, así como de la escoria básica, se utiliza también, después de molerse, como fertilizante directo de fosfato. Un pequeño porcentaje de éste se trata a veces con ácido sulfúrico para hacer superfosfato, o como una fuente de material para productos químicos de fosfato. Grandes cantidades de roca fosfórica se convierten en ácidos fosforoso o fosfórico y en sus derivados.

Las rocas fosfóricas de Estados Unidos son esencialmente fluorapatita mezclada con diferentes proporciones de otros compuestos de calcio, flúor, hierro, aluminio y silicio.

La fórmula de la fluorapatita es $CaF_2 \cdot 3Ca_3(PO_4)_2$, equivalente a $Ca_{10}F_2(PO_4)_6$. Este compuesto es extremadamente insoluble. Los diferentes medios para hacer que el contenido de P_2O_5 sea más soluble, no necesariamente en agua, sino en jugos de plan-

Tabla 16.1 Estadísticas sobre roca fosfórica (en toneladas métricas y en miles de dólares, a menos que se especifique otra cosa)

	1977	1978	1979	1980	1981
Estados Unidos					
Producción minera	166 893	173 429	185 757	209 883	183 733
Producción comercializable	47 256	50 037	51 611	54 415	53 624
Valor	$821 657	$928 820	$1 045 655	$1 256 947	$1 437 986
Promedio por tonelada métrica	$17.39	$18.56	$20.26	$23.10	$26.82
Vendido o utilizado por los productores	47 437	48 774	53 065	54 581	45 526
Valor	$829 084	$901 378	$1 063 517	$1 243 297	$1 212 433
Promedio por tonelada métrica	$17.48	$18.48	$20.04	$22.78	$26.63
Exportaciones[a]	13 230	12 870	14 358	14 276	10 395
Contenido de P_2O_5	4 251	4 118	4 611	4 554	3 300
Valor	$288 603	$297 357	$356 481	$431 419	$373 192
Promedio por tonelada métrica	$21.81	$23.10	$24.83	$30.22	$35.90
Importaciones para el consumo[b]	158	908	886	486	13
Tarifa arancelaria	$6 079	$24 379	$21 595	$12 856	$420
Promedio por tonelada métrica	$38.47	$26.85	$24.37	$26.45	$32.31
Consumo[c]	34 365	36 812	39 591	40 791	35 144
Mundial					
Producción	[d]119 510	[d]128 620	[d]132 913	138 333	138 630

[a] Exportaciones de que se informó a la Oficina de Minas por las compañías.
[b] Datos de la Oficina de Censos.
[c] Calculado a partir de lo vendido o utilizado, más las importaciones y menos las exportaciones.
[d] Estimado.
FUENTE: [illegible] *Yearbook 1981*, U.S. Dept. of Interior, 1982, p. [illegible]

Tabla 16.2 Procesamiento, productos y subproductos de roca fosfórica

Proceso	Materias primas y reactivos	Productos principales y derivados	Subproductos
Acidulación	Roca fosfórica ácido sulfúrico ácido nítrico ácido fosfórico ácido clorhídrico amoniaco cloruro de potasio	Superfosfato ácido fosfórico (proceso húmedo), superfosfato triple, fosfato monoamónico, fosfato diamónico, fosfato monopotásico	Compuestos de flúor, vanadio, uranio (limitado)
Reducción de horno eléctrico	Roca fosfórica fundente de sílice coque (para reducción) energía eléctrica agua de condensación	Fósforo, ácido fosfórico, superfosfato triple, varias sales de Na, K, NH_4 y Ca, pentóxido de fósforo y haluros	Compuestos de flúor, monóxido de carbono, escoria (para agregado de lastre de ferrocarril, rellenos, etc), ferrofósforo, vanadio(*)
Metafosfato de calcio	Roca fosfórica, fósforo, aire u oxígeno, combustible	Metafosfato de calcio	Compuestos de flúor.
Calcinación o desfluoración	Roca fosfórica, sílice, agua o vapor, combustible.	Fosfato desfluorado.	Compuesto de flúor.

* El vanadio está presente en cantidades apreciables sólo en los fosfatos del oeste.

Tabla 16.3 Roca fosfórica vendida o utilizada por los productores en Estados Unidos por empleo (miles de toneladas métricas)

	1980		1981	
	Roca	Contenido de P_2O_5	Roca	Contenido de P_2O_5
Nacional*				
Ácido fosfórico de proceso húmedo	33 884	10 444	29 085	8 956
Superfosfato normal	333	107	184	60
Superfosfato triple	1 348	436	1 198	378
Roca desfluorada	430	145	492	166
Aplicaciones directas	37	8	27	6
Fósforo elemental	4 083	1 067	4 055	1 049
Ferrofósforo	190	49	89	22
Total†	40 305	12 256	35 131	10 638
Exportaciones‡	14 276	4 554	10 395	3 300
Gran total†	54 581	16 810	45 526	13 939

* Incluye roca convertida en productos y exportada.
† Al sumar los datos es probable que no se obtengan los totales mostrados debido a que se hicieron redondeos independientes.
‡ Exportaciones de que se informó a la Oficina de Minas por las compañías.
FUENTE: [illegible] *Yearbook 1981*, U.S. Dept. of Interior, 1982, p. 654.

tas (medido como "solubilidad citrato"), consisten en la manufactura de varios superfosfatos y en la desfluoración de la fluorapatita por calcinación a las temperaturas de fusión incipiente de 1400 a 1500°C con sílice o con ácido fosfórico.

La producción de roca fosfórica está concentrada en Florida, con el 87% del total; los estados occidentales de Idaho, Montana y Utah contribuyen con 10%, y Tennessee, con 3%. En 1980 se produjeron 54×10^6 t con un valor de 1200 millones de dólares.[1] En la tabla 16.3 se muestran los diferentes usos de la roca.

La roca fosfórica, cuando está finamente pulverizada, tiene una utilización directa, limitada, como fertilizante, sobre todo por la disponibilidad relativamente lenta del P_2O_5. Sin embargo, se emplea sobre todo como materia prima en la manufactura del ácido fosfórico, de superfosfato, de fósforo y de compuestos fosforosos.

PROCESAMIENTO.[1] En Florida se extraen tanto roca fosfórica dura como guijarros. La roca fosfórica dura se presenta como nódulos y piedras grandes, en cavidades irregulares, pero su explotación es limitada. Los depósitos de guijarros más extensos y que son minados en forma más barata ocurren con una sobrecarga promedio de 6 m, y su valor en fosfato es demasiado bajo para una explotación económica. Los depósitos de guijarros mismos, llamados *matriz*, tienen un espesor entre 3 y 9 m. Esta matriz está compuesta por barro arcilloso, arena de sílice y guijarro de fosfato. El tamaño de los guijarros está comprendido entre 1 y 27 mm. Se elimina la sobrecarga y se tira en un hoyo previamente excavado. Unas dragas operadas eléctricamente extraen la matriz y la depositan en un área excavada. El lodo en la matriz se rompe por medio de inyectores hidráulicos y lo lavan en la succión de la bomba, de donde es transportado a través de tuberías por medio de grandes bombas de arena hacia la planta de beneficio (Fig. 16.1).

En Tennessee se encuentran cuatro tipos de rocas fosfóricas, la nodular, la azul, la blanca y la café. Sólo esta última es extraída en la actualidad empleando métodos secos, de pozo abierto. La sobrecarga varía mucho y tiene una profundidad promedio de 1.8 a 2.4 m. Aunque originalmente se depositó en estratos horizontales, en las grandes capas de roca fosfórica del oeste ha sido plegada severamente, fracturada y elevada por las deformaciones de la corteza y tiene el aspecto de venas fisuradas. La roca puede contener aproximadamente 75% de fosfato de calcio de huesos[2] pero, debido a la mezcla con material de las paredes, con frecuencia tiene un promedio más cercano a 70% de FCH (Tabla 16.4). Debido a su estructura más bien suave, la roca tiene un contenido de humedad de 4 a 6%. Generalmente se extrae por métodos subterráneos. La roca fosfórica del oeste contiene cierta cantidad de uranio, entre 50 y 200 g por tonelada métrica de roca. El complicado y costoso proceso de recuperación que se emplea ahora extrae uranio de la roca fosfórica con el proceso húmedo del ácido fosfórico, y el uranio pasa a la solución por tratamiento con ácido sulfúrico. Después de la

[1] t = 1000 kg.

[1] Slack (ed), *Phosphoric Acid*, (Dekker, 1968; ETC, 2d end., Vol. 15, 1968, p. 232:) Crerar, H_3PO_4 Route Cuts, *(Chem. Eng.* 80(10) 62 (1973).)

[2] Esto se abrevia generalmente como FCH, y en realidad significa fosfato tricálcico, el principal constituyente inorgánico de los huesos.

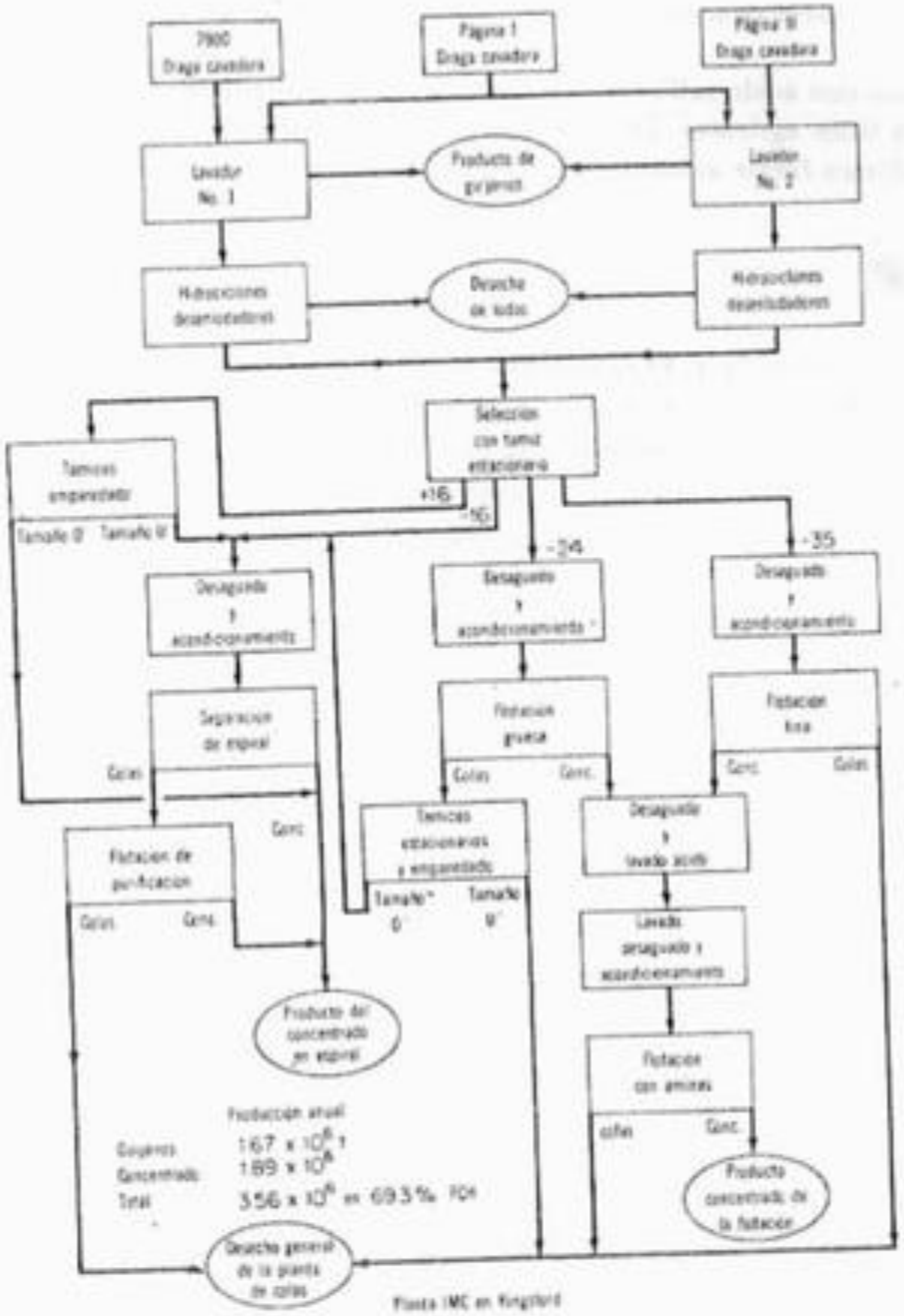


Fig. 16.1. Diagrama de flujo del beneficio de roca fosfórica de Florida. *(International Minerals and Chemical Corp.)*

filtración, el grueso del uranio se encuentra en el filtrado ácido. Se recupera un poco, presumiblemente por una técnica de intercambio iónico. El flúor y el vanadio también son subproductos valiosos de la roca fosfórica.

En el distrito de guijarros de Florida, inicialmente se recuperaba sólo roca fosfórica gruesa que tenía un FCH alto, mientras que las rocas finas, con un FCH mucho más bajo, y que representaban una cantidad más o menos igual, se desperdiciaban. En los años 20 se inició el trabajo experimental para desarrollar un proceso de flotación con espuma que incrementaría el FCH del material fino de la matriz original por lo menos

Tabla 16.4 Roca fosfórica vendida o utilizada en Estados Unidos, por grado y por estado, en 1981 (miles de toneladas métricas y miles de dólares)

Grado (contenido de FCH*, en %)	Florida y Carolina del Norte			Tennessee		
	Roca	Contenido de P_2O_5	Valor	Roca	Contenido de P_2O_5	Valor
Debajo de 60	79	17	1 274	698	170	5 732
60 a 66	5 553	1 585	171 443	681	187	11 669
66 a 70	25 727	7 962	639 586	—	—	—
70 a 72	2 984	967	90 303	—	—	—
72 a 74	2 761	929	102 219	—	—	—
Más de 74	1 371	477	60 015	—	—	—
Total†	38 475	11 938	1 064 839	1379	357	17 401
	Estados occidentales			**Total de Estados Unidos**		
	Roca	Contenido de P_2O_5	Valor	Roca	Contenido de P_2O_5	Valor
Debajo de 60	1783	445	16 999	2 560	632	24 005
60 a 66	907	250	14 245	7 140	2 022	197 354
66 a 70	1614	506	46 353	27 341	8 468	685 939
70 a 72	1368	443	52 599	4 353	1 410	142 902
72 a 74	—	—	—	2 761	929	102 219
Más de 74	—	—	—	1 371	477	60 015
Total†	5672	1644	130 194	45 526	13 939	1 212 433

* FCH de 1.0% (fosfato de calcio de hueso o fosfato tricálcico) = 0.458% de P_2O_5.
† Al sumar los datos es probable que no se obtengan los totales mostrados debido a que se hicieron redondeos independientes.
FUENTE: *Minerals Yearbook 1981*, U.S. Dept. of Interior, 1982, p. 654

a un 66 o 68%, desde un 40%, o menos. Este procedimiento se conoce frecuentemente como *beneficio*, y uno de los procesos exitosos que se emplean usualmente se ilustra en la figura 16.1. Estas operaciones de mejoramiento tiene una importancia creciente y de largo alcance, en la medida en que se están agotando los depósitos fácilmente explotables o de mejor calidad, tanto de roca fosfórica como de otros minerales. Estas operaciones producen no sólo un material de mejor calidad, sino que permiten la recuperación, beneficio y empleo de cantidades mayores, aun en el caso de un producto de precio tan bajo como la roca fosfórica.

La matriz de los depósitos de guijarros de fosfato de Florida se recibe en la planta de beneficio como una lechada. Ahí se lava para quitar las arcillas y las partículas finas. El producto de guijarros de malla +16 es drenado y enviado a los silos de almacenamiento como un producto comercial. El material de malla -16 es desencalado en hidrociclones para eliminar el material de malla -150, constituido predominantemente por arcillas. La alimentación de -16 a 150 mallas es clasificada en tamices inclinados estacionarios. La fracción de -16 a 24 mallas es tratada como se muestra en la figura 16.1 para producir el material concentrado espiral; ésta es una operación de flotación superficial en la que se emplean espirales de Humphrey.

El circuito de flotación con espuma es separado en flotaciones fina y gruesa a 35 mallas porque esto permite una mayor recuperación global de las fracciones más gruesas. Se añaden reactivos de flotación, como ácidos grasos saponificados (espumadores del jabón). Los concentrados gruesos se tratan todavía más con otro paso de flotación por medio de un agente de flotación de aminas. El concentrado final tiene un intervalo de FCH de 72 a 78%.

El desecho contiene sólo un pequeño porcentaje de mineral de fosfato y es conducido a un área de colas. En la figura 16.2 se muestra un diagrama de flujo con el equilibrio de materiales para la extracción y el beneficio de la roca fosfórica; en promedio, se obtienen 4.7 t de producto por hora-hombre.

DESECHO DE CIENO.[3] Los desechos de cieno de los ciclones descienadores ocupan alrededor de 32 veces el volumen inicial de la roca debido al agua de proceso añadida para separar la matriz del cieno. Este volumen de material de desecho, además de las colas de los procedimientos de concentración de la matriz, son represados en presas de terraplén. Estas áreas de desechos represados (frecuentemente hasta de 320 ha) sirven para actuar como tanques contenedores para desaguar el desecho, como recipientes para hacer mínima la descarga de agua del área de minería, para capturar y retener el agua de lluvia y, finalmente, para adensar y almacenar la arcilla de desecho. Se necesitan muchos años para alcanzar el nivel de almacenamiento de diseño, de 25% de sólidos dentro de la presa.

En la actualidad, la industria del fosfato dispone del 60% de estos desechos bajo tierra y está recuperando terrenos minados. Los estanques de almacenamiento no son

[3] Lawver, The Clay Waste Problem (comunicación privada de International Minerals and Chemical Corp.)

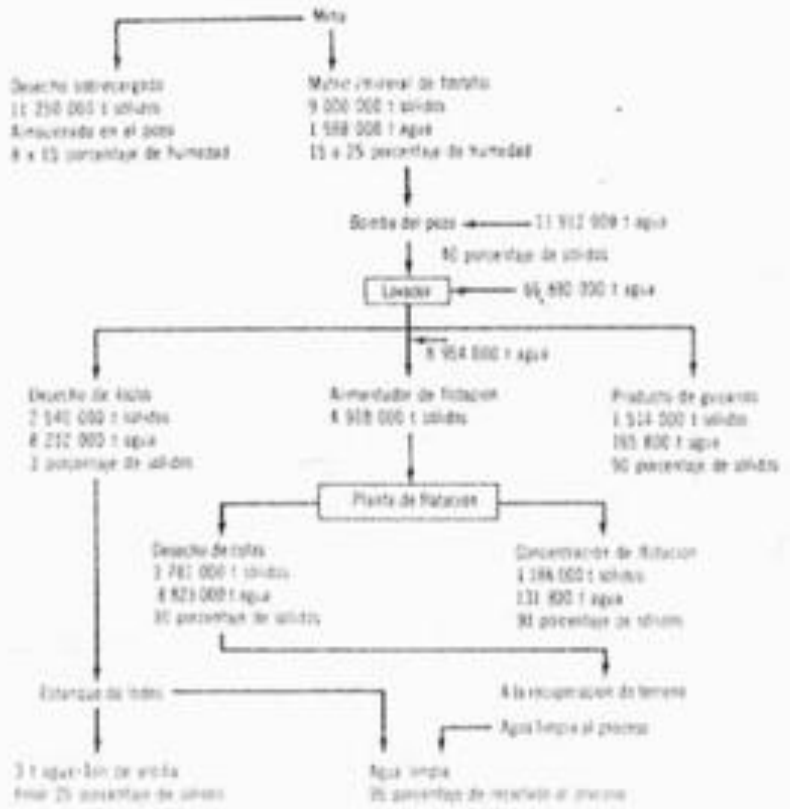


Fig. 16.2. Diagrama de flujo del equilibrio de materiales para la roca fosfórica de Florida. El flujo de material está dado en toneladas métricas por año. *(International Minerals and Chemical Corp.)*

estéticos desde el punto de vista ambiental y se ha pedido que todos los desechos se entierren. Debido a que el volumen de productos de desecho de la minería y beneficio de la roca fosfórica excede el volumen extraído, esto es extremadamente difícil. Durante los últimos 20 años se han gastado millones de dólares en investigación, en un esfuerzo por mejorar los métodos actuales de manejo de desechos. Hasta la fecha, no se ha desarrollado ningún sistema a gran escala que sea mejor, ni ambiental ni económicamente.

SUPERFOSFATOS[4]

La acidulación de la roca fosfórica para producir superfosfato ha sido el método más importante para producir fosfato para fertilizantes durante cerca de un siglo. Véase el capítulo 26 sobre productos agroquímicos. Las reacciones son

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 + 4H_2O \rightarrow \underset{\text{Fosfato monocálcico}}{CaH_4(PO_4)_2} + \underset{\text{Yeso}}{2(CaSO_4 \cdot 2H_2O)}$$

$$CaF_2 + H_2SO_4 + 2H_2O \rightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O + 2HF\uparrow$$

$$4HF + SiO_2 \rightarrow SiF_4\uparrow + 2H_2O$$

$$3SiF_4 + 2H_2O \rightarrow SiO_2 + 2H_2SiF_6$$

La siguiente es una expresión más probable de la reacción principal:

$$\underset{\text{Roca fosfórica o fluoroapatita}}{CaF_2 \cdot 3Ca_3(PO_4)_2} + \underset{53\text{-}57°Bé}{7H_2SO_4} + 3H_2O \rightarrow \underset{\text{Fosfato monocálcico}}{3CaH_4(PO_4)_2 \cdot H_2O} + 2HF\uparrow + \underset{\text{Anhidrita}}{7CaSO_4}$$

El ácido fluorhídrico reacciona como se acaba de mostrar, formando ácido fluosílico, pero con eliminación incompleta del flúor. Un exceso de ácido sulfúrico es consumido por algunas impurezas en la roca fosfórica, como $CaCO_3$, Fe_2O_3, Al_2O_3 y CaF_2. El peso del producto aumenta en la roca fosfórica utilizada de 70 a 75 FCH hasta en un 70%, dando como resultado un superfosfato con 16 a 20% de P_2O_5 disponible. La manufactura del superfosfato incluye cuatro pasos: (1) preparación de la roca fosfórica, (2) mezclado con ácido, (3) curado y secado de la lechada original al completar las reaciones y (4) excavación, molienda y empacado del producto terminado. Aunque en las plantas nuevas se emplean procesos continuos, en algunas plantas todavía se realizan estas operaciones paso por paso. En todas las plantas se pulveriza primero la roca. Con el equipo moderno de pulverizado y de separación de aire, la mayor parte de la roca se muele hasta una finura aproximada de 70 a 80% a través de un tamiz de 200 mallas, con los siguientes beneficios: (1) la velocidad de reacción es mayor; (2) se utiliza con más eficiencia el ácido sulfúrico, por lo que se requiere menos ácido y (3), se obtiene un producto de grado superior en mejores condiciones.

[4] ECT, 3d ed., vol. 10, pp. 71–76, 1980.

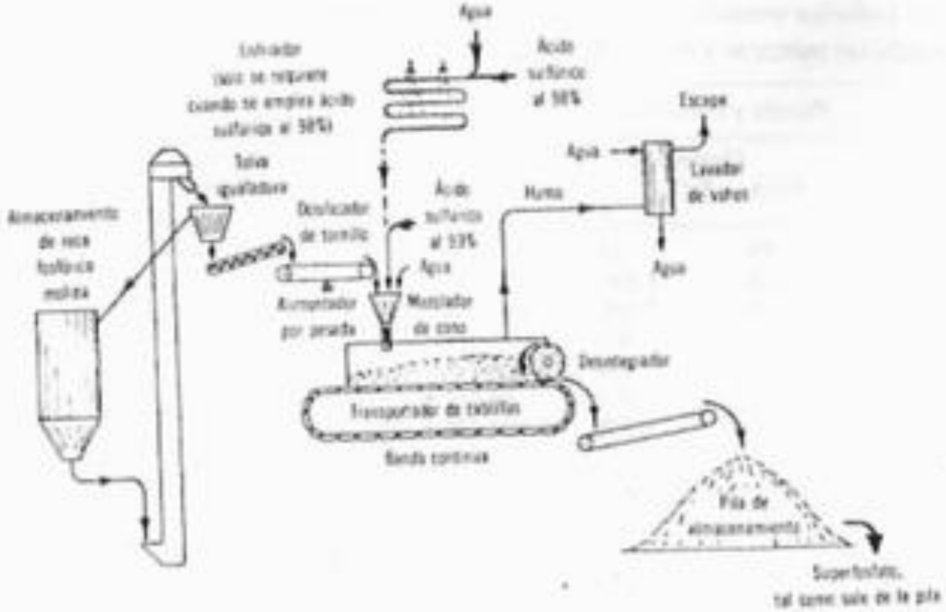


Fig. 16.3. Diagrama de flujo de la manufactura del superfosfato. *(Tennessee Valley Authority.)*

SUPERFOSFATO NORMAL.[5] El proceso continuo se describe en la figura 16.3, donde la roca fosfórica molida (90% inferior a la malla 100) se alimenta por medio de un alimentador pesador a un mezclador cónico doble (TVA), en donde se mezcla perfectamente con cantidades medidas de ácido sulfúrico. El ácido sulfúrico es diluido con agua en el cono, hasta una concentración de 51°Be; el calor de dilución sirve para calentar el ácido sulfúrico hasta la temperatura apropiada para la reacción, y el exceso de calor se disipa por evaporación del agua extra añadida. La velocidad de adición del agua y la concentración del ácido pueden variarse para controlar la humedad del producto. El ácido y el agua se alimentan al mezclador cónico en forma tangencial para dar el mezclado necesario con la roca fosfórica. El superfosfato fresco cae sobre un transportador, que tiene una velocidad de desplazamiento muy baja para que la solidificación se lleve a cabo en más o menos 1 h antes de llegar al desintegrador. El desintegrador rebana la masa sólida de producto crudo de manera que pueda ser transportado hacia una pila de almacenamiento para ser "curado", o sea, para completar la reacción química, lo que requiere entre 4 y 6 semanas para alcanzar una disponibilidad aceptable de P_2O_5 para alimento de las plantas. La banda continua está encerrada para que los vahos no escapen hacia el área de trabajo. Estos vahos son lavados con rociadores de agua para extraer el ácido y el flúor antes de ser enviados a la atmósfera. El agua de lavado se descarga hacia un lecho de piedra caliza para neutralizar el ácido.

[5] Young and Davis, *The Role of Phosphorus in Agriculture*, chap. 7, ASA-CSSA-SSSA, Madison, Wisc., 1980.

Acidulación de la roca fosfórica con ácido nítrico y con mezcla ácida.[6] Fue en Europa donde probablemente se empleó por primera vez la acidulación de la roca fosfórica con ácido nítrico y por mezcla ácida. La sustitución del ácido nítrico por sulfúrico es deseable, ya que el nitrógeno tiene un valor esencial como alimento para las plantas y puede revenderse a su precio de compra. La acidulación simple de la roca fosfórica con ácido nítrico produce un superfosfato higroscópico, ya que contiene nitrato de calcio. TVA y otros han estudiado y recomendado procesos comerciales. En uno de éstos, la roca fosfórica es extraída por medio de la mezcla de ácidos nítricos y sulfúrico, seguida por amoniación, secado y la adición de cloruro de potasio (opcional). En otro, se utiliza acidulación con mezcla de ácidos nítricos y fosfórico, seguida por los pasos convencionales, y en otros se emplea ácido nítrico solo para la acidulación. Estos procesos, así como el acondicionamiento contra la absorción de humedad que se practica para el nitrato de amonio, han llevado a una extensión de la acidulación con ácido nítrico. El nitrofosfato también está aumentando su importancia en Europa. La roca fosfórica se descompone con ácido nítrico más una pequeña cantidad de ácido fosfórico. La lechada resultante es amoniada y carbonatada y, si se desea, combinada con sales de potasio y secada por rocío para dar un producto peletizado uniforme.

SUPERFOSFATO TRIPLE Este material es un fertilizante mucho más concentrado que el superfosfato común, pues contiene entre 45 y 46% de P_2O_5 disponible, o sea, casi tres veces la cantidad que contiene el superfosfato regular. El superfosfato triple se prepara por la acción del ácido fosfórico sobre la roca fosfórica; no se forma sulfato de calcio diluyente.

$$CaF_2 \cdot 3Ca_3(PO_4)_2 + 14H_3PO_4 \rightarrow 10Ca(H_2PO_4)_2 + 2HF\uparrow$$

El proceso continuo de producción de superfosfato triple granular de la TVA se ilustra en la figura 16.4. La roca fosfórica pulverizada se mezcla con ácido fosfórico en un reactor de dos etapas. La lechada resultante se rocía dentro del granulador, que contiene finos reciclados del proceso. El producto del granulador se seca, se tamiza; el material más grande se tritura y se vuelve a enfriar. El producto final se transporta hacia el lugar de almacenamiento, en donde se cura el material durante 4 a 6 semanas, tiempo en el que ocurre mayor reacción entre el ácido y la roca, lo que aumenta la disponibilidad de P_2O_5 como alimento para plantas. Los gases de escape del granulador y del enfriador se lavan con agua para eliminar los silicofluoruros.

También hay disponible superfosfato no granular y se prepara utilizando un mezclador de cono y un transportador de banda semejante al que se emplea para preparar el superfosfato normal (común). Como el tiempo de reposo es de sólo 14 a 20 min, comparado con 40 a 50 min para el superfosfato normal, puede utilizarse un simple transportador de banda ahuecado, en vez del transportador de tipo de tablillas.

[6]Davis, Meline and Graham, TVA Mixed Acid Nitric Phosphate Process, *Chem. Eng. Prog.*, **64** (5) 75 (1968); Jorquera, Nitric vs. Sulfuric Acidulation of Phosphatic Rock, *Chem. Eng. Prog.*, **64** (5) 83 (1968).

BIBLIOTECA
CIUDAD UNIVERSITARIA

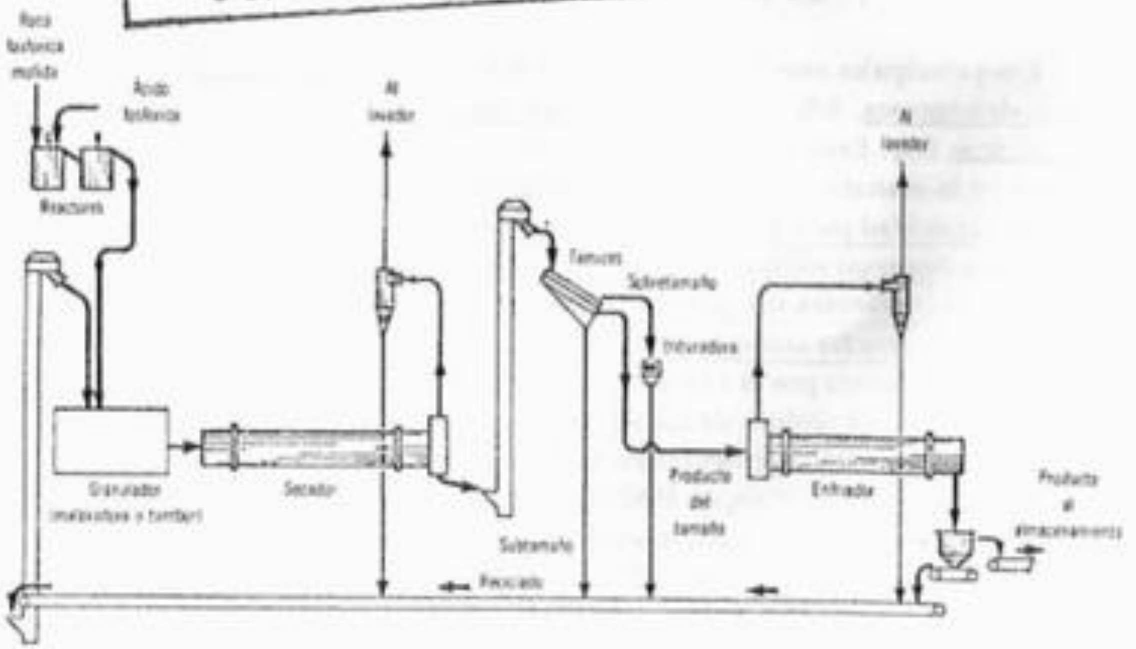


Fig. 16.4. Diagrama de flujo que ilustra un proceso para fosfato triple. *(Tennessee Valley Authority.)*

ÁCIDO FOSFÓRICO POR PROCESO HÚMEDO

USOS Y ECONOMÍA. La expansión rápida en la producción del ácido fosfórico por el proceso húmedo, ha dado lugar a la demanda creciente por fertilizantes de gran pureza, superfosfato triple y fosfatos de amonio y dicálcico.

Mucho antes, la mayor parte del ácido ortofosfórico producido se preparaba por la acción del ácido sulfúrico diluido, de 50°Be, sobre roca fosfórica molida o huesos. Este método fue sustituido por el proceso Dorr[7] de ácido fuerte, con el que se producía un ácido fuerte y económico. El equipo debe estar recubierto con plomo, acero inoxidable, Hastelloy G o ladrillo a prueba de ácidos, y debe darse suficiente tiempo en los diferentes agitadores para que la reacción se complete. La temperatura en el digestor debe mantenerse suficientemente baja para asegurar la precipitación del yeso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), y no de anhidrita. Si se forma esta última, posteriormente se hidrata y causa taponamiento de las tuberías. El ácido obtenido por este proceso se emplea casi enteramente en la producción de fertilizantes, donde las impurezas no son importantes, o, después de cierta purificación, para varios fosfatos de sodio. El ácido puro se obtiene a partir de fósforo elemental por el proceso del horno eléctrico.

Se están desarrollando nuevos métodos para purificar el ácido del proceso húmedo por extracción con disolventes por medio de una mezcla de éter de diisopropilo y fosfato de tributilo como disolvente.[8] En este proceso se produce ácido bastante puro para ser utilizado en productos farmacéuticos y de alimentación de ganado.

[7]Véase CPI 2, p. 353 para el diagrama de flujo.

[8]Davister and Peterbroeck, The Prayon Process For Wet Acid Purification, *Chem. Eng. Prog.* **78** (3) 35 (1982).

Los principales usos finales del ácido fosfórico son, en fertilizantes, 85%; en materiales detergentes, 5%; en alimentos para animales, 5%, y en alimentos, bebidas y dentífricos, 5%. Excluyendo los fertilizantes, el uso principal de los derivados del fósforo es en la manufactura de jabón y detergentes, como varios fosfatos de sodio. Debido a su capacidad para precipitar o para secuestrar la cal y la magnesia, para emulsificar o para dispersar sólidos en la solución detergente, y para aumentar las propiedades detergentes inherentes del jabón y de los agentes tensoactivos sintéticos, estas sales se han utilizado mucho como *rellenos de jabones o sinergistas de detergentes*. Las preocupaciones recientes por la contaminación del agua y por el crecimiento de algas debido al contenido de fósforo de las aguas residuales, ha disminuido mucho la cantidad de fosfatos en los detergentes (véase Cap. 3).

La producción de P_2O_5 en 1982 era un poco superior a 9×10^6 t, de las que 8.5×10^6 t eran de ácido de proceso húmedo, y las restantes, de ácido de "horno".[9] Las exportaciones representaban casi 10^6 t.

PRODUCCIÓN. El proceso más importante[10] para producir ácido fosfórico por vía húmeda utiliza ácido sulfúrico, como se muestra en las figuras 16.5 y 16.6. Las reacciones esenciales son:

$$CaF_2 \cdot 3Ca_3(PO_4)_2 + 10H_2SO_4 + 20H_2O \rightarrow 10CaSO_4 \cdot 2H_2O + 2HF\uparrow + 6H_3PO_4$$

[9]Key Chemicals, Phosphoric Acid, *Chem. Eng. News*, **60** (4) 20 (1982).

[10]Fertilizer Needs Spur Wet-Process Phosphoric, *Chem. Eng. News* **45** (12) 54 (1967).

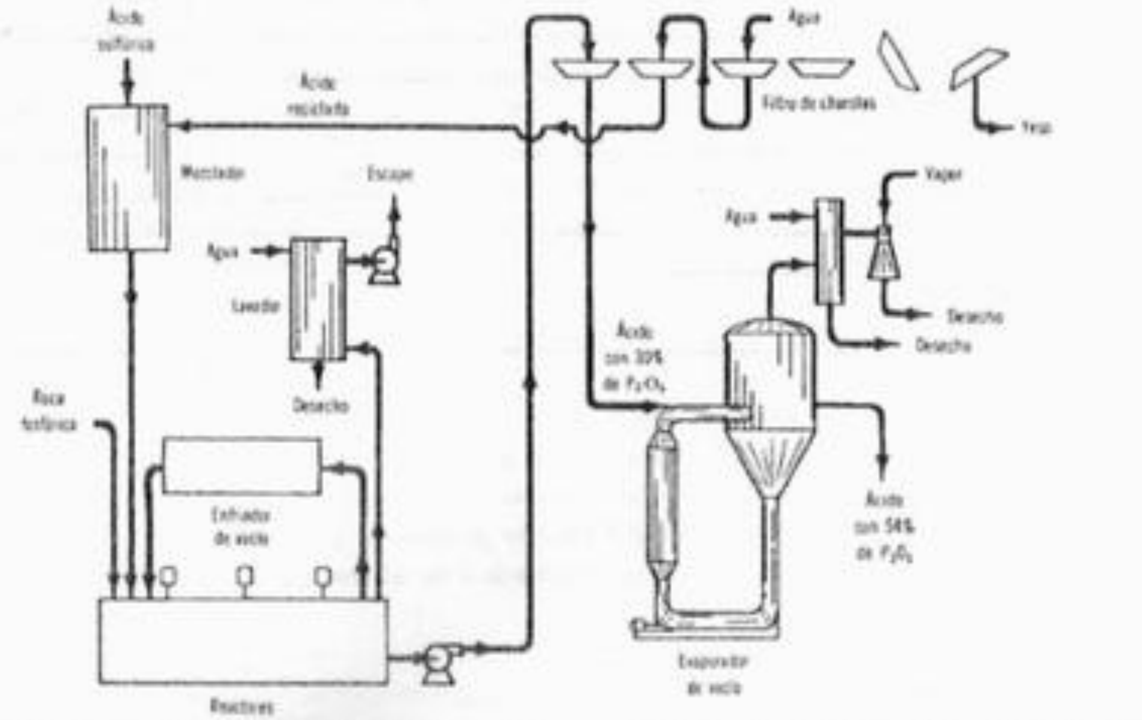


Fig. 16.5. Manufactura del ácido fosfórico por el proceso húmedo, utilizando filtros de lavado de bandeja basculante Bird-Prayon. La eficiencia global es de 94 a 98% y produce un ácido de una concentración de 30 a 32% de P_2O_5.

o, expresado en forma más sencilla,

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2SO_4 + 6H_2O \rightarrow 2H_3PO_4 + \underset{\text{Yeso}}{3CaSO_4 \cdot 2H_2O}$$

La roca fosfórica cruda, u ocasionalmente la roca calcinada si se desea un ácido claro, verde, se digiere con ácido sulfúrico. El tiempo de retención varía entre 1.5 y 12 h y las condiciones se controlan para producir cristales de yeso que son fácilmente filtrables. La reacción se enfría por medio de un enfriador de vacío (instantáneo). La mezcla de reacción se filtra con un filtro de charola basculante Bird-Prayon, mostrado en la figura 16.6. En este proceso se produce ácido de 28 a 32% que después debe concentrarse para la mayor parte de los usos.

Otro proceso es el del reactor isotérmico de ácido fosfórico Swenson, en el que se emplea un cristalizador al vacío de un solo recipiente. Las ventajas adjudicadas a este proceso son: costos de capital reducidos, de consumo de servicios y de mantenimiento, así como alta eficiencia de operación con recuperación mejorada de P_2O_5.[11] Recientemente se tuvo la idea de producir el sulfato de calcio semihidratado ($CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$)

[11]Olivier, Wet Process Acid Production, *Chem. Eng. Prog.* **74** (11) 55 (1978); ECT, 3d ed., vol. 17, 1982, pp. 426–539.

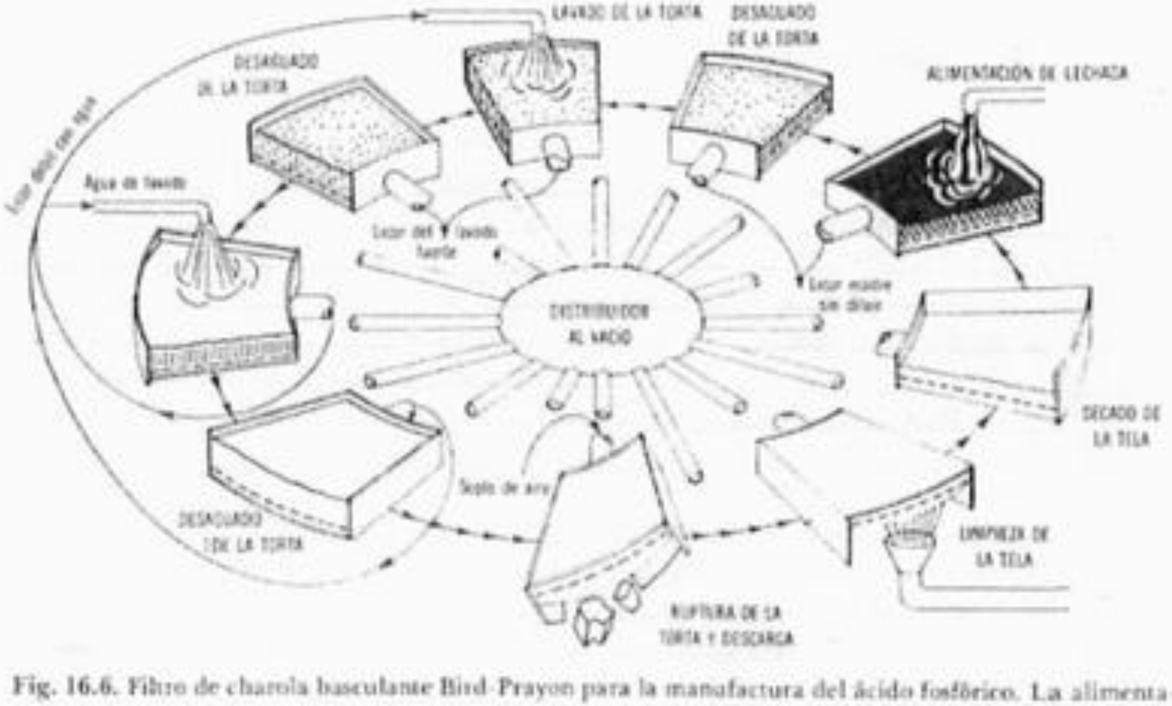


Fig. 16.6. Filtro de charola basculante Bird-Prayon para la manufactura del ácido fosfórico. La alimentación entra continuamente a las charolas, que están conectadas a la fuente de vacío. El marco circular que soporta las charolas gira, de manera que cada una de ellas pasa sucesivamente bajo el número deseado de lavados. Después del lavado final el licor ha sido completamente drenado, el vacío se libera y se invierte completamente la charola 180°. La torta se cae, y su caída está asegurada por un chorro de aire inverso a través del medio filtrante, que es limpiado totalmente por medio de una ducha a alta presión mientras que la bandeja está todavía invertida. El medio filtrante y el área de drenaje se purgan entonces por vacío, y la charola vuelve a la posición de alimentación. *(Bird Machine Co.)*

en vez del dihidrato usual.[12] La desventaja está en que el semihidrato es inestable y podría congelarse en las tuberías, pero la gran ventaja es que se produce directamente ácido de 42 a 50% sin el costoso paso de evaporación que es necesario cuando se produce el dihidrato. El ácido de grado comercial es de 54%.

Casi todos los productores de Estados Unidos están utilizando el proceso del dihidrato. En 1981 había un solo productor que empleaba el proceso del semihidrato, pero como los costos de energía continúan subiendo, se espera que más plantas utilizarán el proceso del semihidrato. El ahorro potencial de energía es de 2.3 a 3.5 GJ/t.

El proceso Haifa es otro método de producción de ácido por vía húmeda. En éste se emplea (1) ácido clorhídrico para acidular (en ligero exceso para evitar la formación de fosfato monocálcico); (2) un disolvente orgánico (alcoholes C_3 o C_4) para extraer el ácido fosfórico; (3) agua para extraer el ácido fosfórico (con una pequeña cantidad de disolvente y de ácido clorhídrico); concentración, para eliminar las pequeñas cantidades de disolventes y de ácido clorhídrico y para dar un producto de alto grado. Este proceso fue desarrollado en Israel y se ha aplicado en Japón y en Estados Unidos.[13] El gran aumento en el precio del azufre (de 70 a 140 dólares por tonelada métrica entre 1979 y 1981) ha renovado el interés en el proceso del ácido nítrico, tanto para el ácido fosfórico como para el superfosfato.

PURIFICACIÓN.[14] Con frecuencia, el ácido crudo del proceso húmedo es negro y contiene metales y flúor disueltos, así como compuestos orgánicos disueltos y coloidales. Las impurezas sólidas suspendidas se eliminan a menudo por sedimentación. La extracción por disolventes o la precipitación por disolventes se utiliza para eliminar las impurezas disueltas. En la extracción por disolventes se emplea un disolvente parcialmente miscible, como el *n*-butanol, el isobutanol o el *n*-heptanol. El ácido fosfórico es extraído, y las impurezas se dejan detrás. En la retroextracción con agua se recupera el ácido fosfórico purificado. En la precipitación con disolventes se utiliza un disolvente completamente miscible, además de álcalis o amoniaco para precipitar las impurezas como sales de fosfato. Después de la filtración, se separa el disolvente por destilación y se recicla.

RECUPERACIÓN DEL URANIO.[15] Hay uranio en todas las rocas fosfóricas de Estados Unidos. Las rocas de Florida son las que contienen más, y las de los estados occidentales las que contienen menos. Está presente como un constituyente al nivel de trazas, pero debido a su alto valor, su recuperación se está volviendo importante. Los métodos empleados por lo general son la extracción por disolventes del ácido del proceso húmedo con ácido octil pirofosfórico (AOPF) en keroseno, la extracción con una mezcla de óxido de tri-N-octilo fosfina y ácido fosfórico di-2-etil-hexilo (OTOF-AFD_2EH) o el empleo del OTOF-AFD_2EH combinado con ácido fosfórico octilfenilo (AFOF). El valor energético del uranio extraído, que se convierte en la torta amarilla, U_3O_8, es diez veces mayor que la energía requerida para producirlo. Esto podría hacer a la industria del fosfato un productor neto de energía.

En 1981 se recuperaron 1.8×10^6 kg de torta amarilla en Estados Unidos. Esto constituyó alrededor del 10 al 15% de la demanda de dicho país. Más de la mitad de la demanda es potencialmente recuperable como resultado de la producción del ácido fosfórico.

[12] An Energy Saving Route to Phosphoric Acid, *Chem Week* **128** (2) 46 (1981); Davis, Cogeneration's Place in a Modern Facility, *Chem. Eng. Prog.* **78** (3) 46 (1982); Parkinson, Phosphoric Acid Process Proven for Large-Capacity Plants, *Chem. Eng.* **89** (18) 66 (1982).

[13] ECT, 3d ed., vol. 10, 1980, p. 69.

[14] McCullough, Phosphoric Acid Purification, *Chem. Eng.* **83** (26) 101 (1976); Bergdorf and Fischer, Extractive Phosphoric Acid Purification, *Chem. Eng. Prog.* **74** (11) 41 (1978); Davister and Peeterbroeck, The Prayon Process For Wet-Acid Purification, *Chem. Eng. Prog.* **78** (3) 35 (1982).

[15] Kouloheris, Uranium from Phosphoric Acid, (*Chem. Eng.* **87** (16) 82 (1980);) Berry, Recovery of Uranium from Phosphoric Acid, (*Chem. Eng. Prog.* **77** (2) 76 (1981).) Ambos artículos tienen excelentes diagramas de flujo.

FÓSFORO Y ÁCIDO FOSFÓRICO DE HORNO ELÉCTRICO

Este elemento se producía al principio, en pequeña escala comercial, tratando huesos calcinados con ácido sulfúrico, filtrando el ácido fosfórico y evaporándolo hasta que tuviera una gravedad específica de 1.45. Esto se mezclaba con carbón de madera o con coque, se volvía a calentar, se evaporaba el agua, luego se calcinaba a calor blanco en retortas. Después se destilaba el fósforo, colectándolo bajo agua, y purificándolo por redestilación. En la actualidad, la producción del fósforo depende todavía de la volatilización del elemento de sus compuestos en condiciones reductoras. Durante las últimas décadas el método ha cambiado, sobre todo en los detalles y en el volumen de la producción. El fósforo elemental se fabrica a gran escala como un producto químico pesado y se embarca en carros-tanque desde el punto inicial de manufactura, donde las materias primas son baratas, hasta plantas distantes, para ser convertido en ácido fosfórico, fosfatos y otros compuestos.

REACCIONES. El fósforo se produce por el método del horno eléctrico (Fig. 16.7). Se considera que las reacciones que tienen lugar son las siguientes: las materias primas son roca fosfórica, sílice y coque:

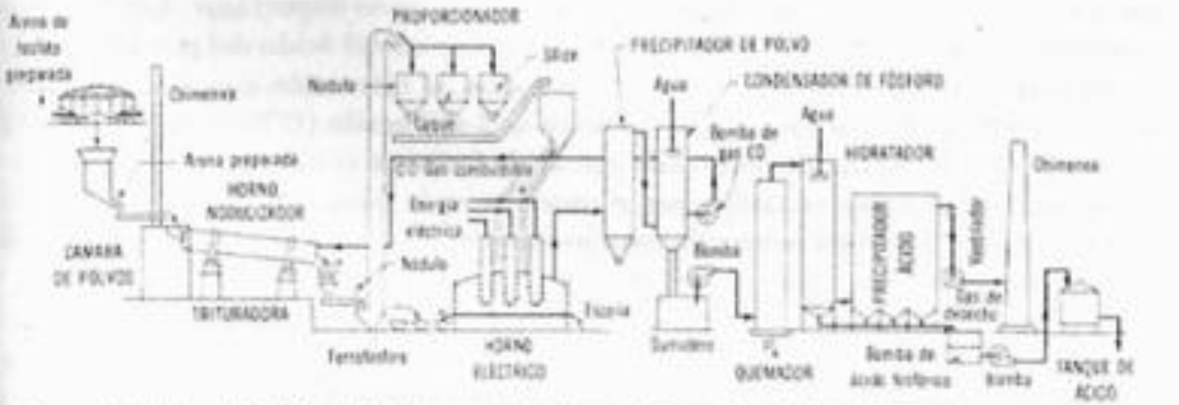
$$CaF_2 \cdot 3Ca_3(PO_4)_2 + 9SiO_2 + 15C \rightarrow CaF_2 + 6P + 15CO$$

o, expresado más sencillamente:

$$2Ca_3(PO_4)_2 + 6SiO_2 + 10C \rightarrow 6CaSiO_3 + P_4 + 10CO \qquad \Delta H = -3055 \text{ kJ}$$

La sílice es una materia prima esencial que sirve como ácido y como fundente. Alrededor de 20% del flúor presente en la roca fosfórica es convertido en SiF_4 y volatilizado. En presencia de vapor de agua, reacciona para dar SiO_2 y H_2SiF_6:

$$3SiF_4 + 2H_2O \rightarrow 2H_2SiF_6 + SiO_2$$



Para producir 1 t de H_3PO_4 de 85% se necesitan los siguientes materiales y servicios:

Roca fosfórica (con 35.6% de P_2O_5)	1000 kg	Hierro	(depende de las necesidades de ferrofósforo)
Roca de sílice	520 kg	Electricidad	15 840 MJ
Coque	577 kg	Mano de obra directa (est.)	0.5-1 horas-hombre

Fig. 16.7. Diagrama de flujo de la producción de fósforo. En la mayor parte de los casos, el fósforo caliente se bombea hacia adentro de un carro-tanque aislado y se embarca a la planta de oxidación, en donde se convierte en ácido fosfórico y en diferentes fosfatos.

El flúor no es recuperado por los fabricantes de fósforo, pero el CO se emplea como combustible para la preparación de la carga del horno. La escoria sacada del horno se vende como lastre, como agregado o como relleno. El ferrofósforo es extraído a medida que es necesario, y su cantidad depende del porcentaje de hierro que hubiera originalmente en la carga o que haya sido añadido. El fósforo se emplea usualmente como un producto intermedio, y es embarcado hacia los centros de consumo, en donde es quemado u oxidado para dar P_2O_5, que es disuelto en agua para formar ácidos u otros compuestos:

$$\text{Pentóxido de fósforo: } 4P + 5O_2 \rightarrow 2P_2O_5 \qquad \Delta H = -3015 \text{ kJ}$$

$$\text{Ácido ortofosfórico: } P_2O_5 + 3H_2O \rightarrow 2H_3PO_4 \qquad \Delta H = -188 \text{ kJ}$$

Las reacciones precedentes, para el ácido común u ortofosfórico, están comercializadas en las siguientes secuencias, como se ejemplifica en las figuras 16.5 y 16.6 para el ácido de proceso húmedo, en comparación con la figura 16.7 para el fósforo y el ácido de horno hecho a partir de él.

El proceso del horno eléctrico[16] se utilizó comercialmente por primera vez en 1920. Este proceso permite el uso de roca de grado inferior a la del proceso húmedo para el ácido fosfórico, ya que la escoria arrastra las impurezas. En realidad, con fre-

[16]Curtis, The Manufacture of Phosphoric Acid by the Electric Furnace Method, *Trans. AIChE* 31 278 (1935); Mantell, *Electrochemical Engineering*, 4th ed., McGraw-Hill, New York, 1960, pp. 523–532 (data and diagram); Highett and Striplin, Elemental Phosphorus in Fertilizer Manufacture, *Chem. Eng. Prog.* 63 (5) 85 (1967); Bryant, Holloway and Silber, Phosphorus Plant Design, *Ind. Eng. Chem.* 62 (4) 8 (1970).

Ácido fosfórico de proceso húmedo	Fósforo y ácido de horno eléctrico
La roca fosfórica se muele finamente y se hace la pulpa previa en el tanque de mezclado con H_3PO_4 frío, reciclado, del enfriador de lechada.	Roca fosfórica molida y clasificada. Roca y arena mezcladas con coque, sinterizadas e introducidas al horno eléctrico.
El derrame del tanque de mezclado se hace reaccionar con H_2SO_4 y con H_3PO_4 reciclado en un sistema digestor agitado, formando cristales de yeso y H_3PO_4.	La mezcla se calienta y se reduce a temperatura elevada. La escoria y el ferrofósforo salen por separado. El vapor de fósforo y el CO se extraen y el fósforo se condensa.
La masa de lechada se recicla a través del enfriador de lechada.	
El resto de la lechada se conduce a través del tanque de alimentación del filtro a las celdas de la unidad rotatoria de filtración de charola balanceada Bird-Prayon.	El fósforo se transporta en carros-tanque a los centros de consumo. Se funde el fósforo y se rocía dentro de una torre de oxidación de acero inoxidable.
En las charolas progresivas y balanceadas de este filtro, el H_3PO_4 es separado del yeso utilizando lavado de tres etapas a contracorriente.	El fósforo se oxida a P_2O_5. El P_2O_5 se enfría y se hidrata en un hidratador de acero inoxidable o en una torre, contra agua o H_3PO_4 diluido
El yeso se tira automáticamente	La neblina de H_3PO_4 se precipita en un precipitador electrostático o en un eliminador de neblinas Brink.
Los gases de salida se lavan para extraer el flúor antes de arrojarlos al aire.	El H_3PO_4 se filtra y se purifica.
El H_3PO_4 puede ser utilizado directamente (28-32% de P_2O_5) o concentrarse.	

cuencia se prefieren los grados inferiores por su mejor balance de CaO/SiO_2 para la formación de escoria. El requisito principal es electricidad barata.

La roca fosfórica debe cargarse en forma de terrones o de un tamaño de +8 mallas (Fig. 16.1). El material fino tiende a bloquear la salida de los vapores de fósforo y a causar puenteos y una bajada desigual de la carga del horno, lo que resulta en bocanadas y en el arrastre de cantidades excesivas de polvo. Los terrones de fosfato pueden prepararse en las formas siguientes: (1) peletizando por vuelcos o por extrusión, (2) aglomerando por nodulado a altas temperaturas, (3) sinterizando una mezcla de fosfatos finos y coque, y (4) briqueteando, con la adición de un aglomerante adecuado. Después de la aglomeración, se añaden cisco de coque y un fundente silicoso (grava), y los materiales se cargan en el horno eléctrico. Si se desea más ferrofósforo, se añaden balines de hierro a la carga. Un diagrama de flujo con las cantidades requeridas se muestra en la figura 16.7. El fondo del horno está formado por bloques de carbón, y este recubrimiento se extiende por la pared hasta un punto muy por encima del charco de escoria. A partir de este punto se emplea un recubrimiento de ladrillo refractario de grado superior. Una cubierta como domo, de acero, con un recubrimiento de fundición refractaria, cubre el horno. Aquí se incluyen aberturas para los electrodos y para introducir las materias primas. Los electrodos son de rosca para facilitar su reemplazo cuando se consuma el carbón. Los gases y el vapor de fósforo se extraen por un extremo del horno. La escoria del horno, rica en calcio, se sangra por lo general periódicamente y se tritura para utilizarla en la manufactura del vidrio, para dar cal al suelo y como firme para balasto. El ferrofósforo es sangrado por separado, o bien sale junto con la escoria cuando ésta es separada, y se vende como aditivo de fósforo para el

acero. En este proceso queda el 80% del flúor en la escoria. La pequeña porción que sale con el gas es absorbida en el agua que se emplea para condensar el fósforo.

El ácido fosfórico puro, fuerte, se produce a partir de fósforo elemental por oxidación e hidratación. Véase la figura 16.7 y las reacciones precedentes y secuencias de manufactura. La torre de oxidación, o cámara, se construye de ladrillo resistente al ácido o de acero inoxidable.[17] El ácido fosfórico escurre por las paredes y absorbe el 75% del P_2O_5 y también calor. Este ácido es *enfriado*, se extrae parte y parte se recircula. El 25% restante se pasa como niebla hacia un eliminador de niebla Cotrell o Brink para ser colectado. En algunas plantas modernas se produce ácido superfosfórico, de 76% de P_2O_5, equivalente a ácido ortofosfórico de 105%, con el que se pueden elaborar alimentos para plantas de más altos porcentajes, por ejemplo, polifosfato de amonio, superfosfato al 54% y fertilizante líquido 10-34-0. En otras plantas de procesamiento se produce ácido ortofosfórico de 75 a 85%, dependiendo del proceso en el que se va a utilizar.

El ácido fosfórico de alto contenido de P_2O_5 consiste en mezclas de varios fosfatos con cierta distribución de longitudes de cadenas. Las especies moleculares individuales son difíciles de preparar. El ácido pirofosfórico ($H_4P_2O_7$) puede obtenerse sólo a través de un proceso de cristalización lento, y por encima de su punto de fusión se invierte rápidamente a una distribución de varios fosfatos en cadena. Si el P_2O_5 se disuelve cuidadosamente en agua fría, la mayor parte del fosfato estará en forma de anillos de tetrametafosfato.

FOSFATOS

FOSFATOS DE SODIO. Los varios fosfatos de sodio representan la mayor cantidad de productos químicos basados en el ácido fosfórico puro obtenido en su mayor parte de fósforo elemental. Los fosfatos son compuestos de fósforo en los que los aniones tienen cada átomo de fósforo rodeado por cuatro átomos de oxígeno colocados en las esquinas de un tetraedro. Cadenas, anillos y polímeros ramificados resultan de la compartición de átomos de oxígeno por los tetraedros. Los *ortofosfatos* están basados en el tetraedro simple PO_4 como una unidad monomérica e incluyen al fosfato monosódico (FMS) (NaH_2PO_4); al fosfato disódico (FDS) (Na_2HPO_4) y al fosfato trisódico (FTS) ($Na_3PO_4 \cdot 1/4NaOH \cdot 12H_2O$). Las dos primeras sales de sodio se obtienen a partir de ácido fosfórico y carbonato de sodio combinados en las proporciones moleculares adecuadas; la solución se purifica si es necesario, se evapora, se seca y se muele. El FTS se elabora también a partir de ácido fosfórico y carbonato de sodio, pero se necesita sosa cáustica para sustituir al tercer hidrógeno del ácido fosfórico. Estas sales se emplean en el tratamiento de aguas, polvos de hornear (FMS), sustancias contra incendios, detergentes, limpiadores, y fotografías (FTS). Los ácidos fosfóricos *condensados o deshidratados molecularmente* y sus sales tienen una relación molar $H_2O:P_2O_5$ inferior a 3 y mayor de 1, y poseen la unidad de cadena unitaria P-O-P. Los más conocidos son los

[17] Brink, Net Fiber Mist Eliminator, (*Chem. Eng.* 66 183 (1959).) Brink, in chap. 15B, para equipo de recolección de neblinas, véase Perry, pp. 18-82 a 18-93. *Gas Purification Processes for Air Pollution Control*, (Nonhebel (ed.), Newnes-Butterworths, London, 1972.)

polifosfatos: pirofosfatos ($M_4P_2O_7$) y tripolifosfatos ($M_5P_3O_{10}$). Cuando cualquiera de los ácidos fosfóricos condensados se disuelven en agua, tiene lugar la hidrólisis para dar ácido ortofosfórico. Sus sales están representadas por el muy utilizado tripolifosfato de sodio y por los pirofosfatos tetrasódico y tetrapotásico.

Para producir el tripolifosfato de sodio (Fig. 16.8) es necesario un control definido de la temperatura. Cuando el FMS y el FDS, en proporciones correctas o en mezclas equivalentes de otros fosfatos, se calientan durante un tiempo sustancial entre 300 y 500°C, y luego se enfrían lentamente, el producto está todo en forma de tripolifosfato.

En la figura 16.8 se describen las siguientes secuencias coordinadas para comercializar la reacción:

$$NaH_2PO_4 + 2Na_2HPO_4 \rightarrow Na_5P_3O_{10} + 2H_2O$$

Se hacen reaccionar carbonato de sodio y ácido fosfórico de ± 75% en el tanque de mezclado.

Los ortofosfatos se secan en un secador rotatorio o en uno de rocío.

El tripolifosfato de sodio se deshidrata molecularmente en un calcinador calentado con gas.

El tripolifosfato se templa, enfría y estabiliza en una unidad rotatoria, continua y templadora.

El producto se muele, almacena y envasa.

Se han utilizado ciertas modificaciones del equipo, como la adición de un mezclador de ajuste a continuación del tanque de mezclado del reactor y una torre de rocío para el secado del ortofosfato, junto con un rotatorio continuo largo para llevar a cabo la deshidratación (calcinación), templado, estabilización y enfriamiento en una sola unidad.

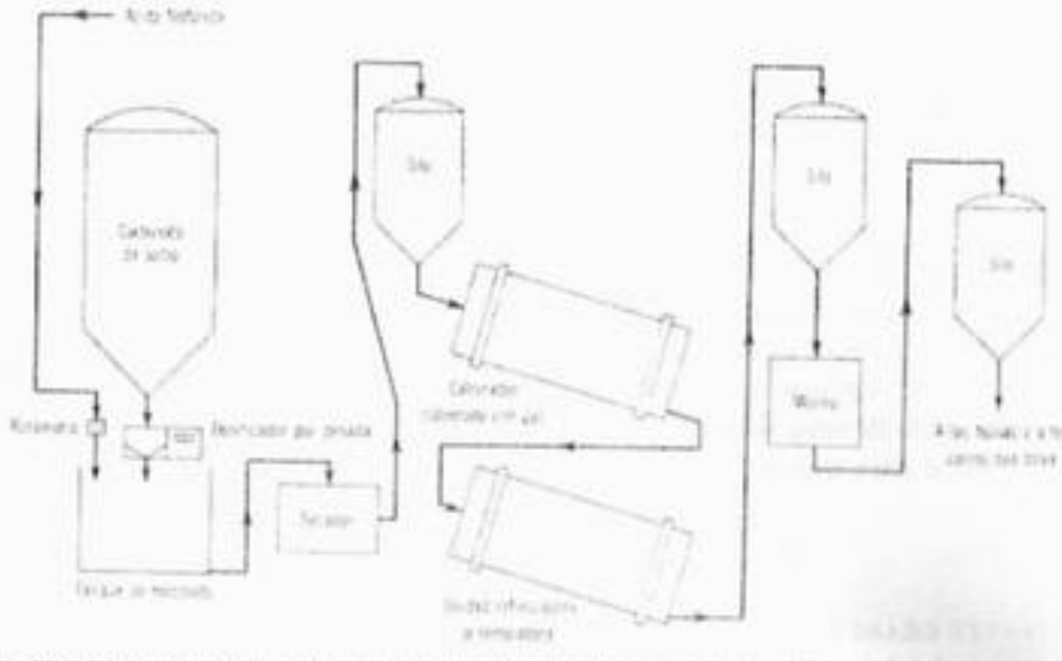


Fig. 16.8. Diagrama de una planta para la manufactura de polifosfato de sodio cristalino. (*Thomas L. Hart and John R. Van Wazer.*)

PIROFOSFATOS. El pirofosfato tetrasódico (PFTS) ($Na_4P_2O_7$), se emplea como ablandador de agua y como relleno de jabones y de detergentes. Se fabrica por reacción entre el ácido fosfórico y el carbonato de sodio para dar una solución de FDS, que puede secarse para dar Na_2HPO_4 anhidro, o cristalizarse para dar $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ o $Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$. Estos compuestos se calcinan a alta temperatura en un horno rotatorio calentado con petróleo o con gas, para dar PFTS, es una planta como la mostrada en la figura 16.8. Las reacciones pueden escribirse como:

$$2Na_2HPO_4 \rightarrow Na_4P_2O_7 + H_2O$$
$$2Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O \rightarrow Na_4P_2O_7 + 5H_2O$$

Un pirofosfato ácido de sodio, no higroscópico, se utiliza mucho como agente químico de fermentación en la preparación de roscas, pasteles y masas empacadas para galletas. Se fabrica por deshidratación parcial del ortofosfato ácido monosódico a una temperatura de 160°C en el curso de 6 a 12 h.

$$2NaH_2PO_4 \rightarrow Na_2H_2P_2O_7 + H_2O$$

FOSFATOS DE CALCIO. El fosfato monobásico de calcio $[Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O]$ se produce por cristalización, después de la evaporación y algo de enfriamiento de un solución caliente de cal y ácido fosfórico fuerte de horno. Los cristales se centrifugan, y el licor madre, sumamente ácido, se regresa para volverlo a utilizar. Esta sal ácida se obtiene también secando por rocío una lechada del producto de la reacción entre la cal y el ácido fosfórico, producto que se emplea como polvo de hornear.

Fosfato dibásico de calcio. El fosfato dibásico de calcio, que se emplea como agente pulidor en los dentífricos, se prepara a partir de ácido fosfórico de grado de horno y cal.

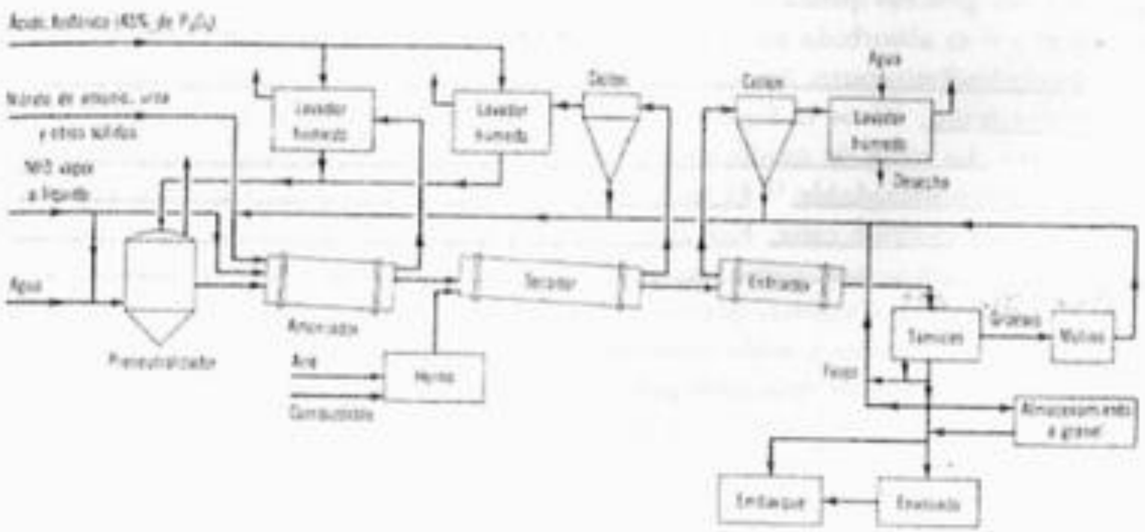
Metafosfato de calcio. En 1937, la TVA desarrolló un fertilizante concentrado, $Ca(PO_3)_2$, a partir de roca fosfórica, por la siguiente reacción:

$$CaF_2 \cdot 3Ca_3(PO_4)_2 + 6P_2O_5 + 2HPO_3 \rightarrow 10Ca(PO_3)_2 + 2HF\uparrow$$

En este proceso, el P_2O_5 entra en contacto con la roca en terrones en un pozo vertical. Se han manufacturado alrededor de 20 000 t de equivalente en fósforo por año. Este metafosfato de calcio puede verse como un superfosfato triple deshidratado hecho directamente a partir de roca fosfórica. El metafosfato de calcio es bastante insoluble, y debe hidrolizarse para que sea eficaz:

$$xCa(PO_3)_2 + xH_2O \rightarrow xCa(H_2PO_4)_2$$

FERTILIZANTE GRANULAR DE ALTO ANÁLISIS. Se trata básicamente de una adaptación comercial del proceso TVA (Fig. 16.9) preparado para la manufactura del fertilizante de fosfato diamónico (FDA), ya sea el 21-54-0, empleando ácido fosfórico de



Para producir 1 t de FDA grado 18-46-0 se necesitan los siguientes materiales y servicios:

Amoniaco	220 kg	Combustible	525 MJ
Ácido fosfórico	465 kg	Mano de obra directa	0.5 horas-hombre
Electricidad	200 MJ		

Fig. 16.9. Diagrama de flujo para la manufactura del fosfato diamónico (FDA) o fertilizante de alto análisis. *(Austin Co.)*

horno, o el 18-46-0, con ácido fosfórico de proceso húmedo, o para cualquiera de los muchos grados de fertilizante granulado (véase Cap. 26). Este último requiere la adición de instalaciones para dosificar materias primas sólidas y ácido sulfúrico para el amoniador. El amoniaco anhidro, líquido o vapor, y el ácido fosfórico (de 40 a 45% de P_2O_5) se dosifican continuamente a un tanque atmosférico agitado (preneutralizador) en las proporciones necesarias para mantener una relación de 1.3 a 1.5 mol de amoniaco por fluidez de la lechada con una cantidad mínima de agua y una pérdida razonable de amoniaco en el vapor de salida del preneutralizador. En el preneutralizador el calor de reacción eleva la temperatura de la masa, evaporando aproximadamente 100 kg de agua por tonelada métrica de producto. La lechada formada en el preneutralizador fluye hacia un granulador-amoniador tipo TVA a más o menos 120°C, donde se distribuye uniformemente sobre el lecho de material sólido y, para la mayor parte de los grados, reacciona con amoniaco adicional que es alimentado a través de un tubo distribuidor colocado debajo de la superficie del lecho, para completar la reacción con una relación molar de 2.0 (fosfato diamónico).[18] El material reciclado y secado del tamizado del producto se utiliza para controlar la humedad, y se dosifica una cantidad de materia prima sólida adicional hacia el amoniador, según el grado del fertilizante que se produce. El amoniador combina las funciones de reacción química, mezclado y formación del tamaño y forma de las partículas granuladas. Los gránulos húmedos que salen del amoniador caen en un secador rotatorio de corriente

[18]Chopey, FDA: Mer Plant Ushers in Process Refinements, *(Chem. Eng.* **69** (6) 148 (1962).) Pipe Reactor Making Diammonium Phosphate, *(Chem. Eng.* **85** (41) 81 (1978).)

paralela, calentado con petróleo o con gas, donde el contenido de humedad del material se reduce a alrededor de 1%. El producto seco se enfría entonces mediante un flujo de aire a contracorriente en un enfriador rotatorio, y se tamiza, moliendo el material grueso, que vuelve al granulador-amoniador. En algunas plantas se elimina el enfriador y se emplea tamizado en caliente. Los finos y, si es necesario, algo del producto, se reciclan al amoniador para controlar la formación y el tamaño de los gránulos. El producto se transporta al almacén a granel, o se empaca en bolsas. Los gases de escape del secador y del enfriador pasan a través de unos ciclones o de un lavador húmedo para recuperar el polvo. Los gases de escape del amoniador se lavan con el ácido fosfórico que entra, y en algunas plantas se divide la corriente de ácido fosfórico, utilizando una porción para lavar el vapor del secador rotatorio para hacer mínimas las pérdidas de amoniaco.

POLVOS DE HORNEAR

La industria de los polvos de hornear es un consumidor importante, aunque indirecto, de roca fosfórica. El empleo de agentes fermentadores para producir aereación y ligereza en panes y pasteles es conocido desde el Egipto antiguo y fue transmitido por los griegos y los romanos. Tanto el pan con levadura como el pan sin levadura son mencionados en la Biblia. Alguna forma de levadura o de fermento que actuará sobre los carbohidratos en la harina, dando CO_2 y un alcohol, fue el primer agente de fermentación utilizado. Más tarde, la soda de hornear (bicarbonato de sodio) se empleó mucho pero, debido a que frecuentemente impartía un sabor desagradable o incluso un color amarillento debido a la alcalinidad del Na_2CO_3 formado, continuó la búsqueda de mejores reactivos. Los polvos de hornear consisten en una mezcla seca de bicarbonato de sodio con uno o más productos químicos capaces de descomponerlo por completo. Los principales "ácidos de hornear" que se emplean son el fosfato monocálcico monohidratado, el fosfato monocálcico anhidro, el pirofosfato ácido de sodio, el sulfato de sodio y aluminio, el ácido tartárico, y los tartratos ácidos. Los fosfatos monocálcicos se consumen más que todos los otros y su empleo se estima en más de 36×10^6 kg anuales en Estados Unidos. Por lo general, se añade a los agentes activos un agente de relleno o de secado, como el almidón o la harina, para dar una mejor distribución en toda la masa y para actuar como diluyente o para evitar que haya reacción hasta que se apliquen agua y calor. Las siguientes ecuaciones representan las acciones de diferentes polvos de hornear:

$$Na_2Al_2(SO_4)_4 + 6NaHCO_3 \rightarrow 6CO_2 + 4Na_2SO_4 + 2Al(OH)_3$$
$$3CaH_4(PO_4)_2H_2O + 8NaHCO_3 \rightarrow 8CO_2 + Ca_3(PO_4)_2 + 4Na_2HPO_4 + 11H_2O$$
$$KH_2PO_4 + NaHCO_3 \rightarrow CO_2 + KNaHPO_4 + H_2O$$
$$NaH_2PO_4 + NaHCO_3 \rightarrow CO_2 + Na_2HPO_4 + H_2O$$
$$Na_2H_2P_2O_7 + 2NaHCO_3 \rightarrow 2CO_2 + 2Na_2HPO_4 + H_2O$$
$$KHC_4H_4O_6 + NaHCO_3 \rightarrow KNaC_4H_4O_6 + CO_2 + H_2O$$

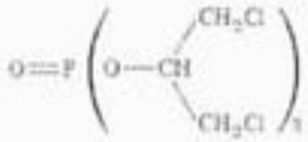
Los polvos de hornear no deben dar menos de 12% de CO_2, y la mayor parte de los polvos contiene entre 26 y 29% de $NaHCO_3$ y bastante de los ingredientes ácidos

para descomponer el bicarbonato y producir entre 14 y 15% de CO_2. El resto, de un 20 a un 40%, consiste en almidón de maíz o harina.

PRODUCTOS QUÍMICOS RETARDADORES DEL FUEGO

En años recientes ha habido un gran aumento en el empleo de retardadores, tanto en las pruebas de inflamación de varios textiles, de espumas poliméricas, como para combatir incendios forestales.[19] En 1971 el gobierno federal de los Estados Unidos hizo obligatoria la utilización de textiles tratados con retardadores de llama para la producción de ropa de cama infantil, tapetes, alfombras, colchones y cubiertas de colchones.[20] Un retardador de llama permite que el material resista al fuego cuando se expone a una fuente de ignición de baja energía, como un cigarrillo, un fósforo, una vela o un quemador de la cocina.

Después de 1971, la mayor parte de la ropa de cama de poliéster para niños era hecha con telas tratadas con fosfato de tris (2,3 dibromopropilo), comúnmente conocido como Tris, y con fosfato de tris (dicloroisopropilo), Fyrol FR-2.



Fyrol FR-2

El fosfonato de dietilo N,N-bis (hidroxi)etilaminometilo (Fyrol 6) se emplea para las pruebas de combustión de las espumas de poliuretano rígido. Para las espumas de poliuretano flexible, el Phosgard 2XC20, fosfato de 2,2-bis(clorometilo)-1,3 propanodiol-[bis (cloroetilo)], y el Fyrol FR-2, ofrecen excelente retardación de llama.

La Consumers Product Safety Commision, actuando según el estatuto federal para sustancias peligrosas, prohibió la utilización del Tris, en 1977, para la ropa de cama de niños, debido a que algunas pruebas demostraron que el Tris era mutagénico para las bacterias, causaba cáncer de riñón en ratones y en ratas y posiblemente era carcinógeno para los humanos. También el empleo del Fyrol FR-2 para este propósito fue afectado en forma negativa, aunque no se demostró que este compuesto fuera dañino. Todavía se utilizan grandes cantidades de ambos compuestos para tapetes y colchones.

Para combatir incendios forestales y de matorrales, es muy común emplear mezclas basadas en $(NH_4)_2HPO_4$ o $(NH_4)_2SO_4$, agentes espesadores, material colorante e inhibidores de la corrosión. Se cree que los compuestos de fósforo actúan como catalizadores para producir gas incombustible y carbón. Además, los compuestos de fósforo que pueden producir ácido fosfórico por degradación térmica son eficaces para suprimir las reacciones resplandecientes.[21]

[19] Lyons, *The Chemistry and Uses of Fire Retardants*, Wiley-Interscience, New York, 1970.

[20] Flammability, *Chem. Eng. News* 56 (17) 22 (1978).

[21] Lowden et al., *Chemicals for Forest Fire Fighting*, National Fire Protection Association, Boston, Mass. 1963. *User Guide, Phoscheck Fire Retardant*, Monsanto Co., St. Louis, Mo. 1968.

REFERENCIAS SELECTAS

Allcock, H. R.: *Phosphorus-Nitrogen Compounds*, Academic, New York, 1972.
Corbridge, D. E. C.: *Phosphorus*, Elsevier, New York, 1980.
Emsley, J. and D. Hall: *The Chemistry of Phosphorus*, Wiley, New York, 1976.
Goldwhite, H.: *Introduction to Phosphorus Chemistry*, Cambridge Univ. Press, New York, 1981.
Johnson, J. C.: *Antioxidants 1975*, Noyes, Park Ridge, N.J., 1975.
Martin, I. F.: *New Fire Extinguishing Compounds*, Noyes, Park Ridge, N.J., 1972.
Porter, K. S.: *Nitrogen and Phosphorus*, Ann Arbor Sci. Publ., Ann Arbor, Mich., 1975.
Slack, A. V.: *Phosphoric Acid*, Marcel Dekker, New York, 1968.
Toy, A. D. F.: *Phosphorus Chemistry in Everyday Living*, ACS, Columbus, Ohio, 1976.
TVA Fertilizer Conference, Oct. 1981, Bull. Y-170, TVA/OACD 82/5, Dec. 1981.

Capítulo 17

Industria del potasio

HISTORIA. La palabra potasa proviene del hecho de que la extracción de cenizas de madera con agua produce una solución de $KOH \cdot K_2CO_3$. Las plantas absorben el potasio del suelo en forma selectiva, actúan como concentradores de potasa y despojan al suelo de potasio, que debe ser reemplazado si no se deja que la vegetación se descomponga en el campo y devuelvan así el potasio que tomaron. Los primeros usuarios confundían los hidróxidos y los carbonatos de sodio y de potasio, llamándolos a todos lejía. Los depósitos alemanes de Stassfurt proveyeron a Estados Unidos y a la mayor parte del mundo con sales de potasio, desde 1869 hasta la Primera Guerra Mundial. Cuando se cortaron los abastecimientos alemanes, el precio de las sales crudas de potasio subió hasta 550 dólares por tonelada métrica de cloruro al 50% (KCl). La producción de Estados Unidos se elevó de 1000 t (medido como K_2O) de potasa en 1915 a 41 500 t en 1919.[1] Cuando llegó el fin de la guerra se reanudaron las importaciones y la producción disminuyó. Desde entonces, el descubrimiento de vastos depósitos aumentó la cantidad y calidad de las sales de potasa producidas. Los depósitos estadounidenses son extraídos en forma mecánica y llevados a refinerías, pero la minería en solución de las salinas subterráneas promete un procedimiento de costo inferior.[1a] En la tabla 17.1 se muestran las estadísticas referentes a la producción de sales de potasa. En 1941 y 1942 Estados Unidos cubrió todas sus necesidades de potasa por primera vez, y la industria nacional ha continuado creciendo. En 1962, la International Minerals and Chemical Corp., descubrió ricos depósitos de potasa en Saskatchewan, Canadá.[2] Otras compañías explotaron también los depósitos canadienses, convirtiéndolos en importantes fuentes de potasa.[3] La producción canadiense es más de tres veces superior a la de Estados Unidos, y la U.R.S.S. produce básicamente la misma cantidad que Canadá. La producción canadiense consiste casi exclusivamente en KCl: la producción de Estados Unidos incluye mucho K_2SO_4; a consecuencia de ello, aunque este país ha importado más de la mitad de sus requerimientos desde 1971 (77% en 1980), hay un negocio de exportación activo de Estados Unidos en sales de potasio.

---

[1]t = 1000 kg.

[1a]Piombino, *Chem. Week* **93** (11) 73 (1963); Potash Minerals, *Chem. Eng. Prog.* **60** (10) 19 (1964).

[2]Canadian Potash Heads for Market, *Chem. Week* **90** (25) 31 (1962); Potash: a Little Tight Now, Ample by 1983, *Chem. Week* **127** (26) 28 (1980).

[3]*Minerals Yearbook*, vol. 1, U.S. Bureau of Mines, 1980.

Tabla 17.1 Estadísticas de sales de potasio (en miles de toneladas métricas y miles de dólares)

	1970	1976	1978	1979	1980	1981
Estados Unidos						
Producción de sales de K	4 412	4 016	4 326	4 271	4 315	4 153
Equivalente en K_2O	2 481	2 177	2 253	2 225	2 239	2 159
Ventas de sales de K por los productores	4 835	4 184	4 358	4 549	4 265	3 670
Equivalente en K_2O	2 426	2 268	2 307	2 388	2 217	1 908
Valor en la planta, $	92 373	210 800	226 500	279 200	353 900	328 900
Valor promedio, por tonelada métrica, $	21.60	50.37	51.97	61.38	82.98	89.62
Exportaciones de sales de K*	878	1 514	1 431	1 119	1 584	887
Equivalente en K_2O*	495	857	809	635	840	491
Valor, $	28 473	91 900	88 600	79 500	179 830	107 950
Importaciones de sales de K para su empleo	3 569	6 875	7 762	8 505	8 193	7 903
Equivalente en K_2O*	2 368	4 168	4 707	5 165	4 972	4 796
Valor aduanal, $	60 703	344 000	399 000	320 800	648 000	750 400
Consumo aparente de sales de K	7 400	9 544	10 689	11 935	10 874	10 686
Equivalente en K_2O	4 300	5 578	6 205	6 918	6 349	6 213
Mundial						
Producción comercializable Equivalente en K_2O	18 194	24 281	28 113	25 677	27 673	27 357

* Excluye los productos químicos de potasio y los fertilizantes mezclados.
FUENTE: (Minerals Yearbook 1981, Dept. of the Interior.)

Las sales de potasio se prefieren a las de sodio para trabajos de laboratorio y pirotécnicos porque son menos higroscópicas, forman menos y más simples hidratos, y los hidratos que forman son más estables al calor. Para fines industriales, estos valores rara vez compensan el importante costo adicional.

POTASIO

El potasio metálico fue preparado por primera vez por H. Davy en 1807, por electrólisis del KOH fundido. Es similar al sodio, pero más reactivo. No se emplea mucho. Comercialmente no se prepara por electrólisis del KCl fundido debido a que el K ataca los electrodos y tiende a mantenerse disperso en la sal fundida. En vez de esto, se prepara a partir de la doble descomposición del KCl por sodio:[4]

$$Na + KCl \rightleftharpoons K + NaCl$$

Se utiliza en la aleación para transferencia de calor, de alta temperatura, "Nak" y para la manufactura del KO_2, el bióxido que se emplea en los sistemas de soporte vital. Debe almacenarse bajo un gas no reactivo, como el nitrógeno.

[4]Jackson and Werner, U.S. Patent 2 480,655 (1949).

MATERIAS PRIMAS. La producción estadounidense más grande de sales de potasio proviene de profundos depósitos sedimentarios pérmicos de silvinita (una mezcla natural de silvita (KCl) y halita (NaCl), y langbeinita ($K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$) cerca de Carlsbad, N. Mex. La silvinita es extraída y tratada para dar cloruro de potasio de alto grado, y la langbeinita se procesa para hacer sulfato de potasio. Otra fuente estadounidense de sales de potasio está en Searles Lakes, en Trona, Calif., que es un depósito de sales sólidas de sodio permeadas por una compleja salmuera saturada. Esta salmuera se proce-

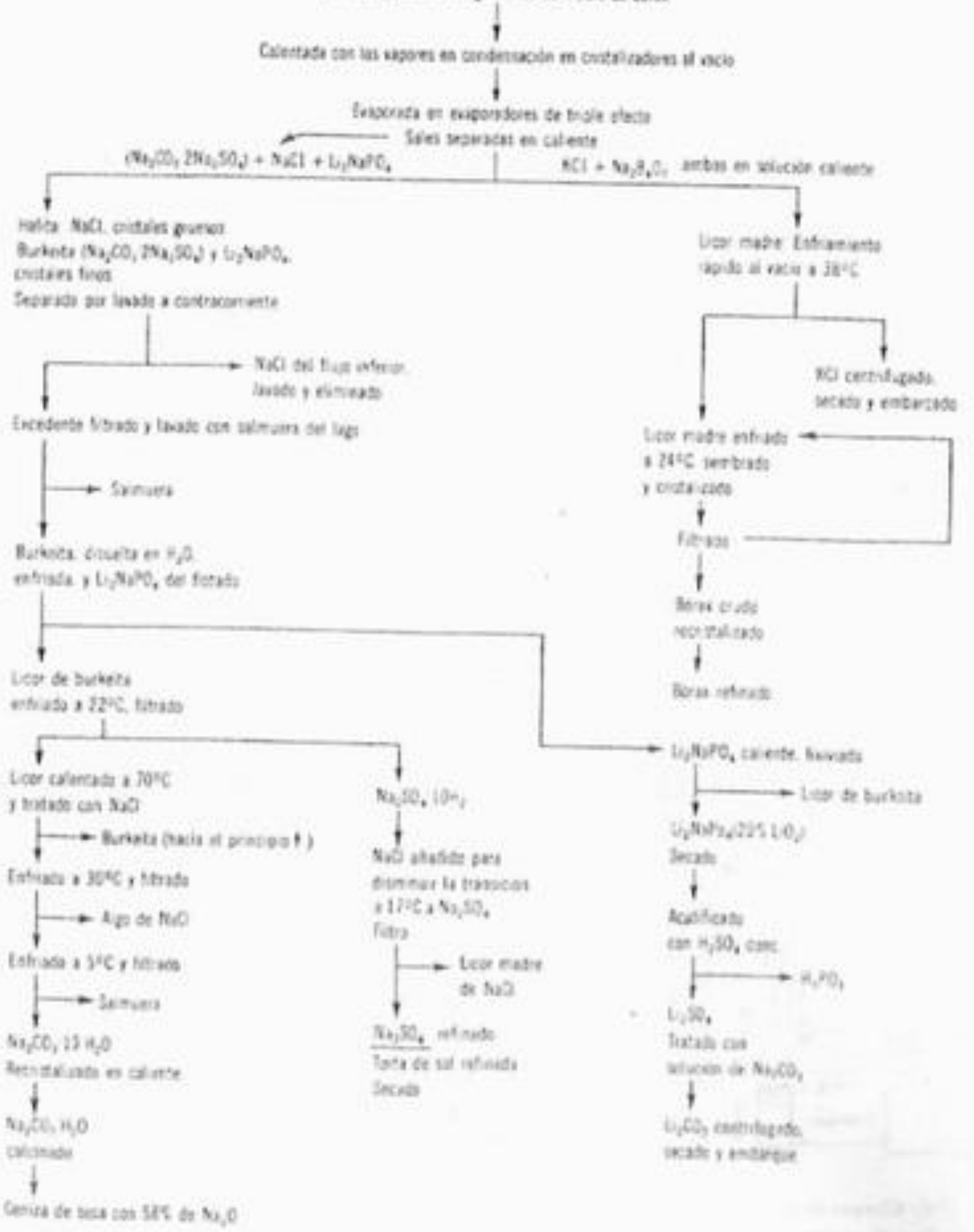


Fig. 17.1. Esquema de los procedimientos de Trona. (Véase Cap. 20, Compuestos de boro.)

sa para separar el cloruro de potasio de alto grado y el bórax, junto con muy diversos productos salinos (Figs. 17.1 a 17.4). Los depósitos de KCl en Moab, Utah, se están extrayendo por solución. Las salmueras del Gran Lago Salado se están tratando por evaporación solar para dar K_2SO_4 junto con otros minerales, pero el proyecto está encontrando dificultades. A nivel mundial, actualmente el 79% de toda la producción de sales de potasio[5] consiste en KCl y 9% es K_2SO_4. En Estados Unidos, las minas de Nuevo México producían 74% de la producción total, K_2SO_4 en su mayor parte (1980). Mundialmente, los principales productores son (los paréntesis muestran los millones de toneladas métricas de K_2O producido): U.R.S.S. (7.6), Canadá (7.3), República Democrática Alemana (3.2), República Federal Alemana (2.3), Estados Unidos (2.2), Francia (1.8) y otros (1.7). Israel y Jordania están construyendo plantas en el Mar Muerto, que se espera que tengan grandes capacidades. Brasil y China son también productores de cantidades crecientes. Ya que el sodio y el potasio tienen una abundancia semejante en la corteza terrestre, la distribución de depósitos de sales de potasio es amplia. Es raro que los mares contengan tan poco potasio lo que se explica por la gran afinidad, tanto del suelo como de las plantas, por los compuestos de potasio.

CLORURO DE POTASIO

En Estados Unidos, alrededor del 90% del cloruro de potasio se produce como grado fertilizante con alrededor del 97% de pureza. En el mercado de fertilizantes se le conoce como *muriato de potasio*. El grado químico, o cloruro de potasio de 99.9%, es la base para la manufactura de la mayor parte de las sales de potasio.

[5] *Minerals Yearbook*, vol. 1, U.S. Bureau of Mines, 1980.

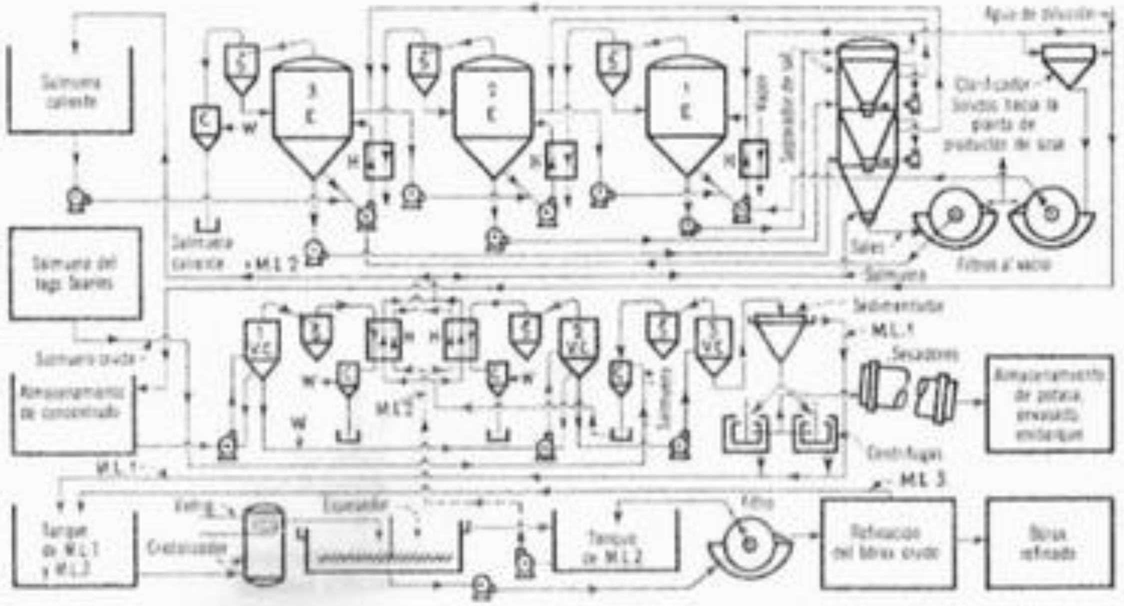


Fig. 17.2. Cloruro de potasio y bórax por el proceso de Trona. (Véase Fig. 17.1 para detalles complementarios.) *Clave*: C, condensador barométrico; E, evaporador; H, calentador o cambiador de calor; M.L., licor madre; S, separador; V.C., cristalizador al vacío; W, agua de enfriamiento o de dilución.

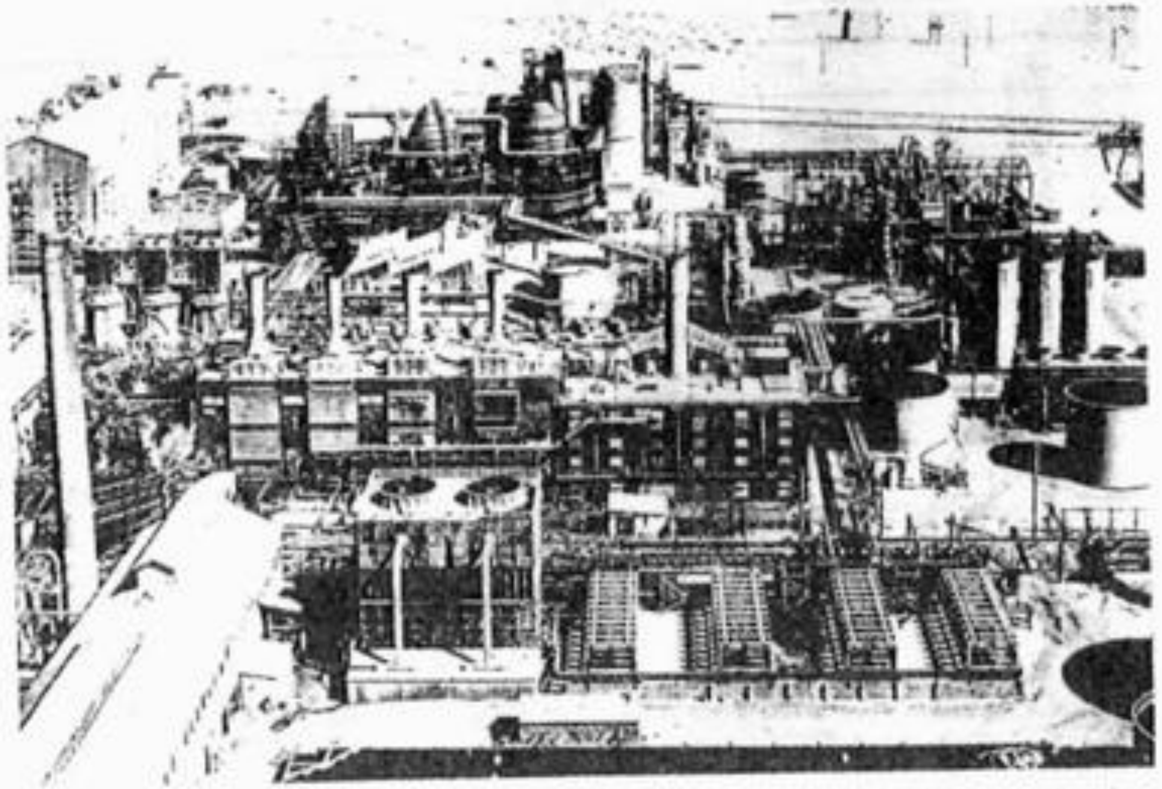


Fig. 17.3. Trona: vista global de la planta con los grandes evaporadores al fondo. (*American Potash & Chemical Corp.*)

PRODUCCIÓN POR EL PROCESO TRONA. El embarque de la potasa desde Searles Lake, Calif., comenzó en 1916 y, con la inclusión de muchos otros productos, ha continuado desde ese tiempo a una escala siempre creciente. El lago está compuesto por cuatro capas. La capa superior de sal cristalina tiene entre 20 y 30 m de profundidad; la segunda capa, de entre 4 a 5 m, es de lodo; la tercera capa, aproximadamente de 8 m es de sal, y la capa del fondo es lodo intercalado con sales de menor riqueza. Durante el procesamiento, la salmuera es bombeada desde los intersticios en el cuerpo salino de las capas primera y tercera. Las salmueras tienen la siguiente composición, aproximadamente constante:

Expresado como	Depósitos superiores, %	Depósitos inferiores, %
KCl	4.85	3.00
NaCl	16.25	16.25
Na_2SO_4	7.20	6.75
Na_2CO_3	4.65	6.35
$Na_2B_4O_7$	1.50	1.77
Na_3PO_4	0.155	
NaBr	0.109	
Varios	0.116	0.35
Ventas totales (aprox.)	34.83	34.60
H_2O	65.17	65.40
Gravedad específica	1.303	1.305
pH (aprox.)	9.45	9.60

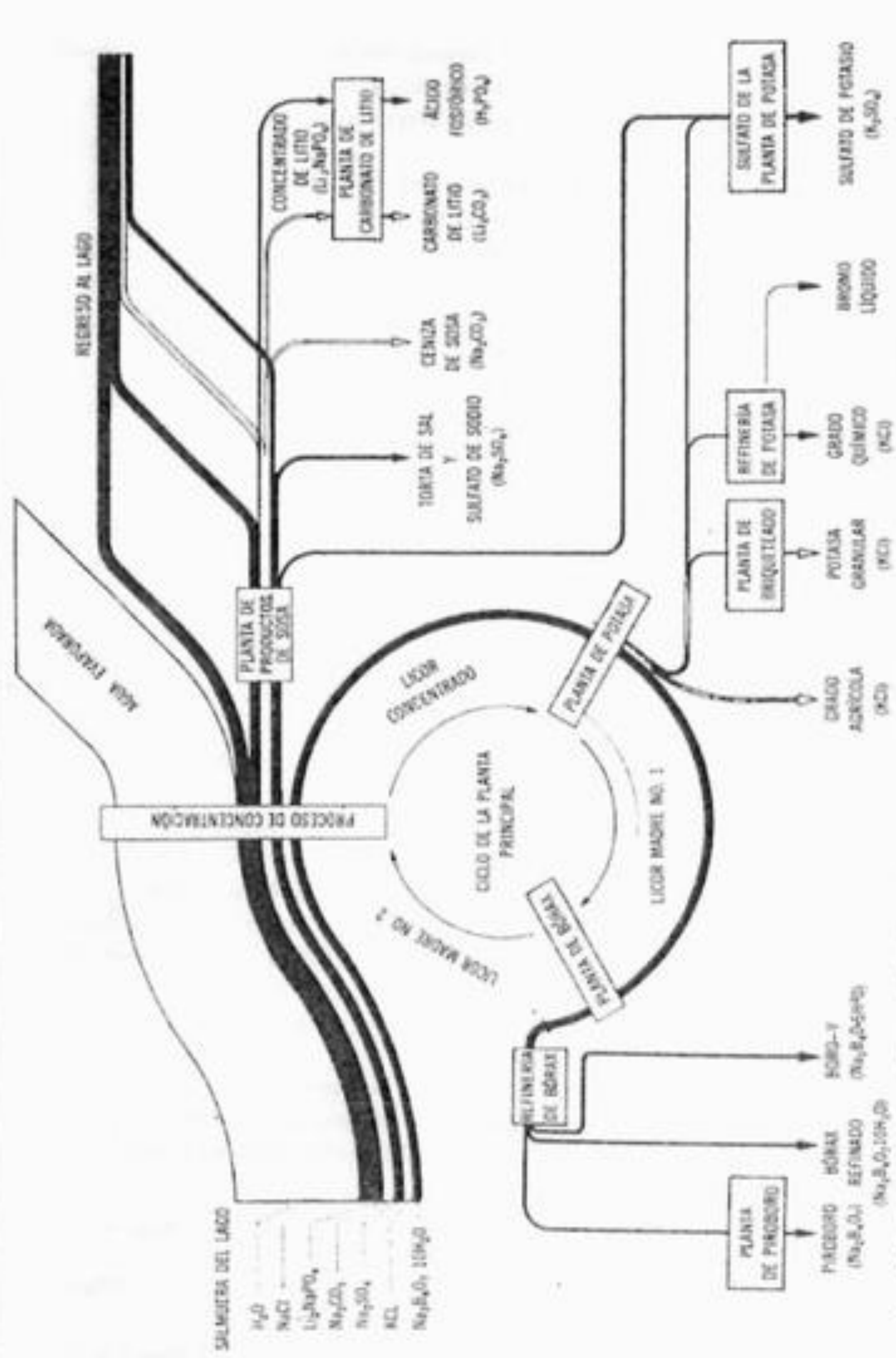


Fig. 17.4. Procedimientos de Trona: flujo de las salmueras y sales hacia los productos. (*American Potash & Chemical Corp.*)

Así como la determinación de la composición de las diferentes sales de los depósitos alemanes de potasa en Stassfurt, hecha por van't Hoff entre 1895 y 1910, ayudó mucho en el desarrollo de la industria alemana de la potasa, el estudio de la regla de las fases[6] de los sistemas mucho más complejos existentes en Searles Lake, hecho por Morse, Teeple, Burke, Mumford, Gale y muchos otros, constituyó otra investigación llamativa que condujo a la aplicación exitosa del proceso Trona. En la salmuera de la primera capa del lago Searles, el sistema principal es $Na\text{-}K\text{-}H\text{-}SO_4\text{-}CO_3\text{-}B_2O_4\text{-}Cl\text{-}F\text{-}H_2O$. Las referencias citadas, en particular la de Gale, demuestran con las cartas de solubilidad apropiadas esta aplicación importante y comercial de la regla de las fases, en la que se presentan las condiciones para la cristalización fraccionada que se desea.

Los químicos y los ingenieros en Trona han logrado obtener sales puras a partir de esta compleja salmuera y crear una industria rentable en un campo competitivo, con la desventaja de estar en el desierto, a 320 km de la ciudad importante más cercana. El pueblo de Trona, Calif., aloja a más de 2000 habitantes que dependen de esta industria en particular. En la figura 17.1 se indican los pasos, basados en el estudio de la regla de las fases, necesarios para comercializar esta salmuera. En la figura 17.2 se dan más detalles de la división de los procedimientos que producen cloruro de potasio, bórax y productos de sosa. No existe ún mercado rentable para las grandes cantidades de sal común que se obtienen, y se devuelven al lago.

En general, el exitoso proceso se funda en muchos años de investigación intensiva, mientras que las condiciones exactas se probaron y luego se aplicaron en la planta. En líneas muy generales, aquél implica la concentración del cloruro de potasio y del bórax en la salmuera caliente y la separación simultánea de la sal y la burkeíta, un nuevo mineral con la composición $Na_2CO_3\cdot2Na_2SO_4$. En virtud de la cristalización retrasada del bórax, el cloruro de potasio puede ser obtenido por enfriamiento rápido de la salmuera concentrada en enfriadores y cristalizadores al vacío.[7] Después de la centrifugación, el licor madre de la potasa se refrigera y produce bórax.

El diagrama de flujo, que aparece con algún detalle[8] en la figura 17.2, puede resolverse en las secuencias que siguen.

---

[6]Teeple, *Industrial Development of Searles Lake Brines*, Reinhold, New York, 1929; Robertson, The Trona Enterprise, *Ind. Eng. Che.* **21** 520 (1929); Expansion of the Trona Enterprise, *Ind. Eng. Chem.* **34** 133 (1942); Gale, Chemistry of the Trona Process from the Standpoint of the Phase Rule, *Ind. Eng. Chem.* **30** 867 (1938). Los diagramas triangulares de fases de los constituyentes más comunes de la salmuera del lago Searles, a 20 y 100°C se presentan y describen en Kobe, *Inorganic Chemical Processes*, Macmillan, New York, 1948, pp. 71-74ss. Estos son para las salmueras saturadas con NaCl en todos los puntos y para burkeíta, Na_2SO_4, glaserita, KCl y Na_2CO_3.

[7]Perry, 5th ed., pp 17-8 to 17-19; Turrentine, *Potash in North America*, Reinhold, New York, 1943. (El primer enfriador-cristalizador al vacío se representa y describe.) El invento de Turrentine ha tenido una influencia profunda en la producción barata del cloruro de potasio puro, tanto en Estados Unidos como en el extranjero.

[8]Mumford, Potassium Chloride from the Brine of Searles Lake, *Ind. Eng. Chem.* **30** 872 (1938); Kirkpatrick, A Potash Industry; at Last, *Chem. Met. Eng.* **45** 488 (1938); Searles Lake Chemicals, *Chem. Met. Eng.* **52** (10) 134 (1945).

Concentración y separación de los productos de sosa

La salmuera cruda se mezcla con los licores finales de la casa de cristalización de bórax y se bombea al tercer efecto de los evaporadores de triple efecto.

La salmuera se concentra en caliente, y la sal se precipita en los tres efectos contra el flujo de vapor (Figs. 17.3 y 17.4).

Las sales suspendidas, NaCl y $Na_2CO_3 \cdot 2Na_2SO_4$, se extraen de los licores de cada efecto haciendo circular continuamente el licor caliente a través de sedimentadores de cono llamados *separadores de sal, o trampas de sal.* El flujo inferior del cono del primer efecto, que contiene las sales, pasa a través de un orificio dentro del cono del segundo efecto, donde recibe un lavado a contracorriente con licor clarificado del cono del segundo efecto. Las sales combinadas del primero y segundo conos son lavadas a contracorriente con licor del tercer cono cuando pasan a través de un orificio dentro del tercer cono. Las sales combinadas del primero, segundo y tercer conos reciben un lavado a contracorriente con salmuera cruda cuando salen del cono del tercer efecto. Todos éstos son lavados en caliente. El flujo inferior combinado se filtra, y el filtrado se devuelve a los evaporadores.

La torta (sal: NaCl y $Na_2CO_3 \cdot 2Na_2SO_4$) se envía a la planta de productos de sosa (parte media inferior de la Fig. 17.1).

El licor final, concentrado y caliente, se saca del excedente del cono del primer efecto hacia un sedimentador auxiliar llamado clarificador. El excedente del clarificador se bombea al almacenamiento en la planta de potasa.

El flujo inferior del clarificador se filtra y se trata de la misma manera que se hizo con el flujo inferior previo.[9]

Separación del cloruro de potasio

El licor caliente y concentrado que sale de los clarificadores se satura con cloruro de potasio y bórax. El cloruro de potasio se obtiene enfriando rápidamente a 38°C y cristalizando en unos enfriadores-cristalizadores de tres etapas, al vacío.

Se añade suficiente agua para reemplazar la evaporada, para que el cloruro de sodio se mantenga en solución.

La suspensión de cloruro de potasio sólido en el licor madre se pasa a un sedimentador de cono, donde se obtiene lodo espesado como flujo inferior.

El cloruro de potasio se seca en secadores rotatorios, para obtener cloruro de potasio al 97%. Esta sal se transporta al almacenamiento, a la planta de envasado, o a un procedimiento de recristalización.

Separación del bórax[10]

El excedente, combinado con el filtrado, se bombea a la planta de bórax para extraer el bórax.

El licor madre de la potasa se enfría en cristalizadores al vacío, como se muestra en la figura 17.2. El agua perdida por evaporación se devuelve a la solución hirviente

[9] Mumford, op. cit., pp. 876, 877; Hightower, The Trona Process, *Chem. Eng.* **58** (8) 104 (1951) (excelentes diagramas de flujo).

[10] Véase el capítulo 20 sobre los compuestos de boro para la *extracción por disolventes* del ácido bórico de la salmuera del lago Searles y de los licores madre del bórax.

(pero que se está enfriando) para evitar la concentración de esta solución con la consecuente cristalización de cloruro de potasio con el bórax crudo.

El bórax se cristaliza como pentahidrato de tetraborato de sodio crudo.

El bórax crudo se filtra y se lava.

El filtrado se devuelve al principio del ciclo del evaporador.

Cuando es necesario, el bórax crudo se refina por recristalización.

Esta sal se centrifuga, se seca y se envasa para la venta.

La descripción precedente se refiere al procesamiento de la capa superior de salmuera. En 1948 se terminó una nueva planta en Trona para la capa inferior. El proceso que se utiliza incluye la carbonatación de esta salmuera con los gases de combustión de la planta de calderas.[11] El bicarbonato de sodio separado por medio de esta reacción se calcina y se convierte en carbonato de sodio denso. El bórax crudo se cristaliza del licor final carbonatado por enfriamiento al vacío, y el filtrado se devuelve al lago. La producción diaria de la American Potash and Chemical Co., es de aproximadamente 525 t de cloruro de potasa, con bórax, ácido bórico, torta de sal y carbonato de sodio como coproductos. La evaporación se lleva a cabo a una tasa de varios millones de kilogramos de agua por día. Efectuar la transferencia de calor requerida, cuando cristalizan las sales al mismo tiempo, fue un problema serio de ingeniería química. Este problema se resolvió quitando la tubería del interior del evaporador y calentando en calentadores exteriores a una suave presión hidrostática, con evaporación mínima.[12] La solución sobrecalentada se pasa rápidamente a los evaporadores. La transferencia de calor se facilita también por el enfriamiento al vacío por medio de vaporización, en vez de utilizar líquidos de enfriamiento en serpentines, que se ensuciarían con la incrustación de sólidos. El aumento del costo de la energía ha dado lugar a un análisis cuidadoso de los procesos y llevado a una reducción sustancial en el uso de energía, pero los cambios verdaderos que se han realizado no se han dado a conocer todavía.

La extracción de los *productos de sosa y de litio*[13] es un desarrollo resultante de una ampliación de los estudios de la regla de fases. En la figura 17.1 se resume la producción del carbonato de sodio, del sulfato anhidro de sodio y del carbonato de litio. En la figura 17.4 se presenta un diagrama del flujo de las salmueras y las sales en Trona.

PRODUCCIÓN A PARTIR DE SILVINITA. En 1925 se descubrió potasa en Carlsbad, N.Mex.[14] Después de muchas prospecciones y perforaciones, se hizo un pozo para extraer el mineral a alrededor de 300 m, y en 1932 se construyó una refinería.

[11] Hightower, New Carbonation Technique: More Natural Soda Ash, *Chem. Eng.* **58** (5) 162 (1951); **56** (4) 102 (1949).

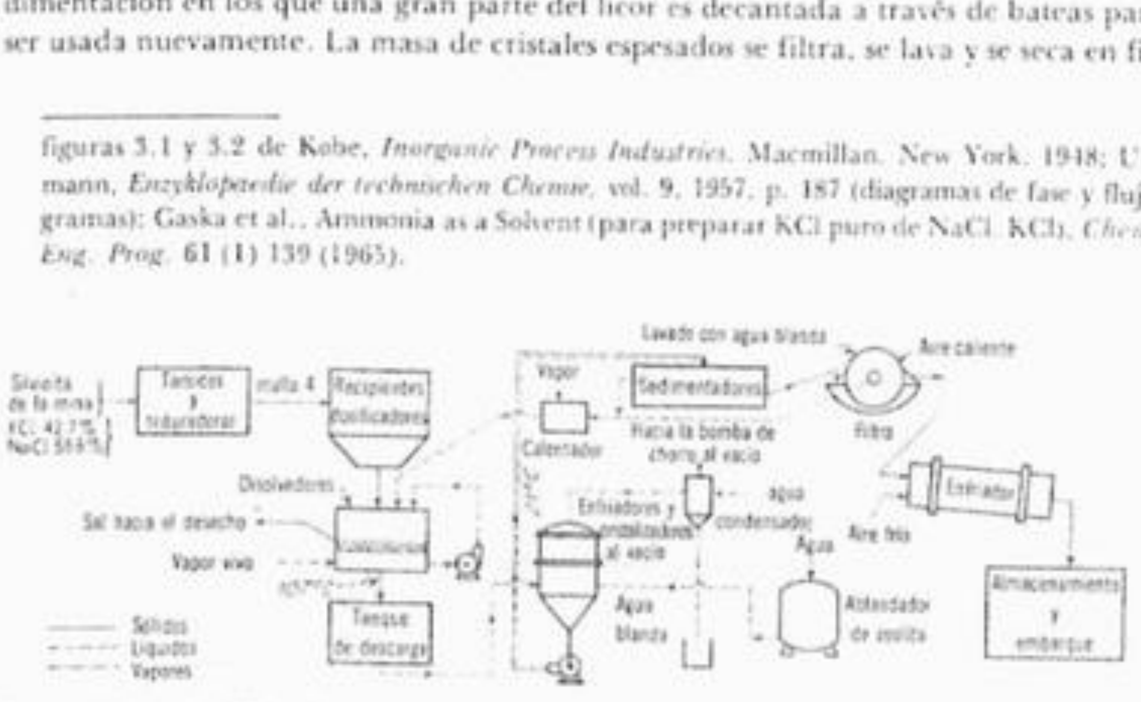
[12] Manning, Capital + Vision + Research = An American Potash Industry, *Chem. Met. Eng.* **36** 268 (1929).

[13] Reburn and Gale, The System Lithium Oxide–Boric Oxide–Water, *J. Phys. Chem.* **57** 19 (1955); Robertson, Expansion of the Trona Enterprise, *Ind. Eng. Chem.* **34** 133 (1932); Gale, Lithium from Searles Lake, *Chem. Ind.* **57** 422 (1945); Salt Lake Projects, *Chem. Eng. News* **46** (16) 11 (1968); Potash, *Chem. Week* **105** (21) 36 (1969).

[14] Smith, Potash in the Permian Salt Basin, *Ind. Eng. Chem.* **30** 854 (1938). Para la separación de dos sales con un ión común, como NaCl-KCl, véanse los diagramas de fase de las

El proceso empleado por la United States Borax and Chemical Corp., depende, en primer lugar, del hecho de que el cloruro de sodio es menos soluble en una solución saturada caliente de cloruro de potasio que en una fría. Así, cuando una solución saturada de las sales mezcladas en agua se enfría desde su punto de ebullición, el cloruro de potasio se separa, contaminado solamente con cloruro de sodio que se arrastra. El licor madre frío se calienta a 110°C empleando cambiadores de calor que emplean el vapor de escape, como se muestra en la figura 17.5. El licor madre caliente se pasa a través de una serie de disolventes *turbomixer* calentados por vapor a contracorriente con un flujo de mineral triturado de tamaño inferior a 4 mallas, que se mueve de disolvedor a disolvedor por medio de equipo de elevación mecánica. El cloruro de potasio pasa a la solución, junto con una pequeña cantidad de cloruro de sodio. En esta etapa, las arcillas coloidales y semicoloidales presentes en el mineral quedan suspendidas en la solución cargada de potasio. El licor madre enriquecido pasa a través de un equipo espesador, donde este lodo insoluble se sedimenta. El lodo del flujo inferior se lava por decantación a contracorriente en un espesador de charolas, y la solución excedente, saturada y no clara, se bombea hacia unos enfriadores y cristalizadores al vacío. Las colas de este proceso, en gran parte cloruro de sodio, después de pasar por las centrífugas Bird donde se extrae la salmuera que arrastre potasa, se llevan fuera de la planta al almacenamiento de desechos. El vacío en los enfriadores y cristalizadores se mantiene por medio de eyectores de vapor. En estos recipientes, la solución se enfría a 27°C, y el cloruro de potasio sale de la solución y, en suspensión, se bombea a tanques de sedimentación en los que una gran parte del licor es decantada a través de bateas para ser usada nuevamente. La masa de cristales espesados se filtra, se lava y se seca en fil-

figuras 3.1 y 3.2 de Kobe, *Inorganic Process Industries*, Macmillan, New York, 1948; Ullmann, *Enzyklopaedie der technischen Chemie*, vol. 9, 1957, p. 187 (diagramas de fase y flujogramas); Gaska et al., Ammonia as a Solvent (para preparar KCl puro de NaCl, KCl), *Chem Eng. Prog.* 61 (1) 139 (1965).



Para producir 1 t de KCl refinado se requieren los siguientes materiales e instalaciones:

Silvinita	2.51 t	Electricidad	180 MJ
Agua	170-200 m³	Mano de obra directa	4.5 horas hombre
Vapor	1250 kg		

Fig. 17.5. Cloruro (muriato) de potasio a partir de silvinita, con un flujo continuo disolvente para el refinado de la solución caliente. (*U.S. Potash Corp.*)

tros Oliver. La torta seca se tritura, se clasifica y se envía a un almacén o a los transportes.

Una planta para producir cloruro de potasio granular, al 50%, utilizado casi enteramente por la industria de los fertilizantes, opera de la manera siguiente. El mineral triturado y clasificado, suspendido en una salmuera saturada con cloruros de sodio y de potasio, se lleva a un banco de mesas de Wilfley, donde se separan el cloruro de sodio y el de potasio por su diferencia en peso. Un producto, con 50 a 51% de K_2O, es separado de la salmuera en clasificadores de arrastre y pasado a través de secadores rotatorios calentados con gas, de donde pasa al almacenamiento y al embarque. Un producto mediano se clasifica posteriormente después de separarlo de la salmuera, y la cola se separa y se lleva a una pila de almacenamiento de sal.

En el proceso de la Potash Company of America se separa cloruro de potasio del cloruro de sodio, sobre todo por un método metalúrgico de concentración empleando un proceso de *flotación de jabón*, que representa la primera adaptación en minerales solubles en agua del principio de flotación tan conocido desde hace tiempo en la concentración de minerales insolubles. El mineral de silvinita, una vez triturado en forma gruesa bajo tierra, se alimenta a una trituradora intermedia, que a su vez descarga en unas trituradoras finas. Entonces, el mineral se muele en húmedo en molinos de bolas, hasta 100 mallas. El producto del molino se trata en dos series de celdas de flotación para flotar un concentrado de NaCl y deprimir un concentrado de KCl. Los cristales de NaCl se lavan y se separan de la solución por medio de un espesador y un filtro, y se envían al desecho, mientras que el concentrado de KCl, junto con los cristales de KCl recuperados de varias soluciones en recirculación, se separa por medio de un clasificador en fracciones fina y gruesa. La recuperación de los finos se logra en un espesador y unas centrífugas.

El proceso de *flotación* lo emplea también la International Minerals and Chemical Corp., en la refinación de silvinita para producir cloruro de potasio. Esta compañía procesa también sulfato de potasio del mineral langbeinita ($K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$) haciéndolo reaccionar con cloruro de potasio para producir el sulfato y el subproducto cloruro de magnesio. Este último es de especial interés como materia prima para la producción de magnesio metálico, cloruro de potasio y sulfato de potasa-magnesia. Los minerales del Gran Lago Salado también han sido separados por un proceso de flotación[15] con un colector aniónico de un ácido graso saturado de cadena corta, para hacer flotar schoenita ($K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$).

POTASA DE SASKATCHEWAN, CANADÁ. Ésta es la mayor fuente de abastecimiento en América del Norte y se estima que podrá satisfacer la demanda mundial de potasa durante más de 600 años. Sin embargo, está a gran profundidad, 1100 metros o más, y deben penetrarse capas de depósitos inundadas con agua y de arenas movedizas, pero esto fue logrado por la International Minerals and Chemical Corp.[16] En la que resultó ser el trabajo más difícil de minería en América, ya que implicó la solidificación de 90 m

[15] Tippin, Potash Flotation Method Handles Variable Feed, *Chem. Eng.* 84 (15) 73 (1977).

[16] Potash Industry, *Chem. Eng. News* 46 (38) 20 (1968); Potash, *Chem. Week* 127 (26) 28 (1980).

del área de prospección del tiro, de 6 m de diámetro, por refrigeración con salmuera de cloruro de litio. Se necesitó cerca de año y medio para congelar a través de 61 m de arena movediza, después de lo cual se cavó el tiro y se recubrió con segmentos circulares de hierro fundido, a un costo de 2 millones de dólares. Después siguió la instalación de la maquinaria de elevación.

La refinería para el procesamiento de las sales crudas de la mina ha estado en operación[17] desde 1963. El mineral es silvinita ($xNaCl \cdot KCl$) y carnalita ($KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$) (Fig. 17.6). En el proceso de la International Minerals and Chemical Corp., como se describe, se muele y clasifica el mineral. Éste se trata con una salmuera que lixivia la

[17]Cross, World's Largest Supply Feeds New Potash Plant, *Chem. Eng.* **69** (23) 176 (1962) (diagrama de flujo, ilustraciones, descripción); Gaska et al., Ammonia as a Solvent (for NaCl, KCl), *Chem. Eng. Prog.* **61** (1) 139 (1965).

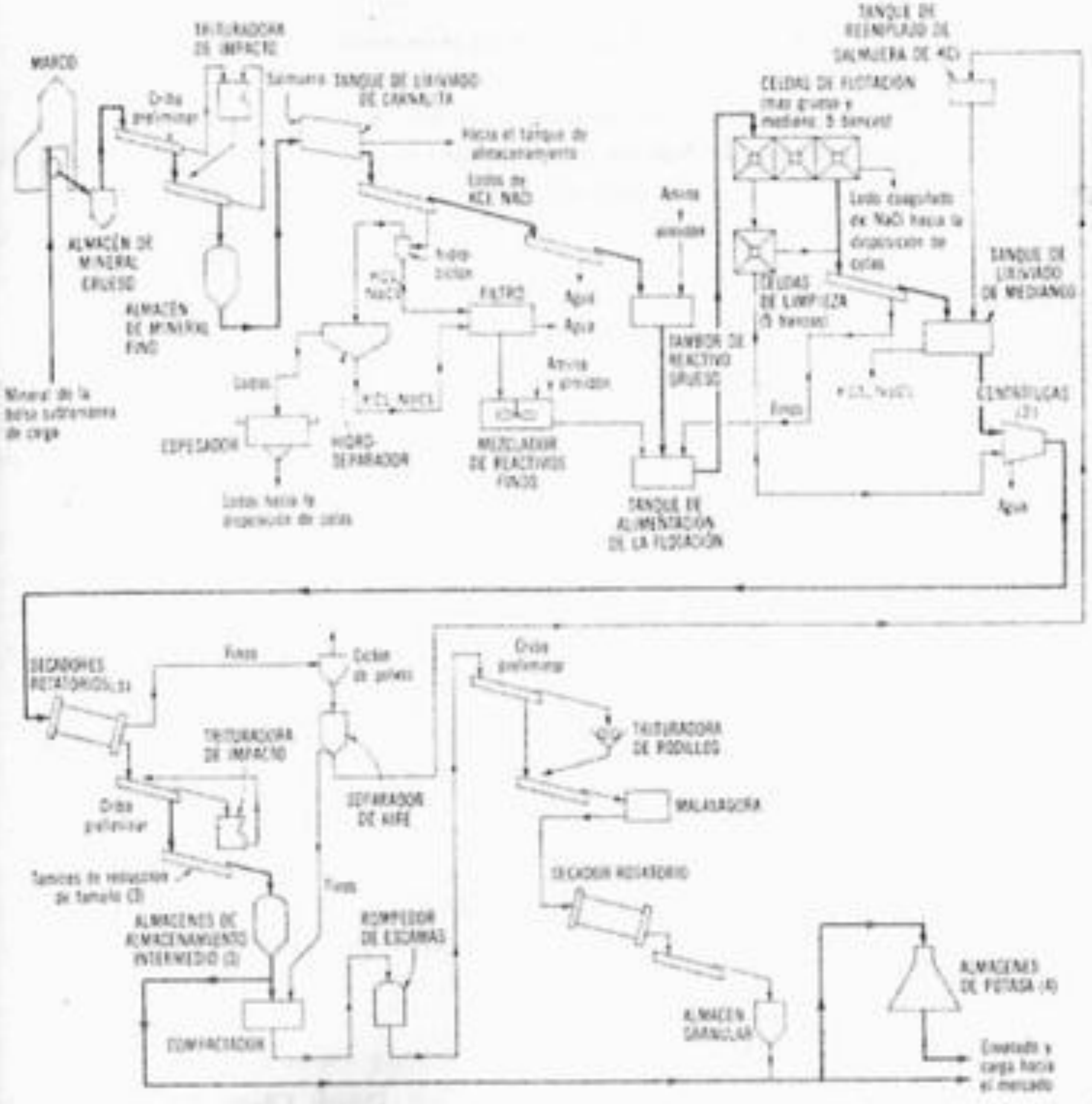


Fig. 17.6. Mina y refinería de potasa. Los bancos de celdas de flotación separan las partículas de potasa del NaCl. [*International Mineral & Chemical Co., Esterhazy, Saskatchewan, Canadá. Chem. Eng.* **68** (23) 176 (1962).]

carnalita, desenloda el mineral y luego separa las sales de potasio en material fino y grueso. Después de esta separación, se desenlodan los finos por medio de un hidroseparador, se tratan con una amina y con almidón y se combinan con las sales gruesas, que se tratan de manera semejante. Tanto las sales finas como las gruesas se llevan a celdas de flotación para separar las sales de potasio del cloruro de sodio, por flotación. Cuando se trata el mineral con la salmuera, la carnalita se descompone, disolviéndose el cloruro de magnesio, y el cloruro de potasio comienza a cristalizar. Se añade agua dulce continuamente para evitar que la salmuera se sature con cloruro de magnesio. Aunque se disuelve algo de cloruro de potasio, el efluente principal de salmuera lleva, sobre todo, cloruro de sodio y cloruro de potasio.

Empleo como fertilizante. Más del 90% de las sales de potasa extraídas entran en el campo de los fertilizantes, sobre todo como fertilizantes mezclados, que se presentan en el capítulo 26 sobre productos agroquímicos.

SULFATO DE POTASIO

Antes de 1939, la industria alemana de la potasa era la fuente principal de sulfato de potasio para las industrias estadounidenses de productos químicos y de fertilizantes (aunque se producían cantidades importantes en Estados Unidos) por la interacción del cloruro de potasio y del ácido sulfúrico como un coproducto de la manufactura de la torta de sal. Con la terminación de las importaciones europeas, la producción de la sal fue emprendida en escala mayor por la American Potash and Chemical Corp., utilizando la interacción de la burkenita ($Na_2CO_3 \cdot 2Na_2SO_4$) con el cloruro de potasio, seguida a su vez por la recuperación de esta sal, a partir de la langbeinita, por la International Minerals and Chemical Corp. El sulfato de potasio se prefiere para uso agrícola en el cultivo del tabaco del sudeste y en los plantíos de cítricos del sur de California.

BISULFATO DE POTASIO

El bisulfato de potasio se prepara fácilmente a partir de K_2SO_4, por reacción con ácido sulfúrico. Se trata de un material fuertemente ácido y se emplea como fundente para productos cerámicos.

HIDRÓXIDO DE POTASIO

El hidróxido de potasio (potasa caústica) se obtiene por electrólisis del KCl utilizando procedimientos similares a los empleados para el NaOH. Algunas plantas electrolíticas cambian de KOH a NaOH o viceversa según las demandas del mercado. Cinco productores de Estados Unidos fabricaron 357 000 t en 1981. De éstas, 25% se convirtieron en carbonato de potasio, 17% se utilizaron para preparar fertilizantes líquidos, 10% se hicieron reaccionar para formar fosfatos de potasio, y 6% se emplearon para

elaborar permanganato de potasio; el resto se utilizó en plaguicidas y en otros productos químicos.

CARBONATO DE POTASIO

El carbonato de potasio (cenizas de perla) se obtiene por reacción entre la potasa caústica y el dióxido de carbono. Es la fuente preferida de potasa para vidrio duro. También se emplea en alfarería, esmaltes y jabones, para procesos de grabado, en el acabado del cuero y como absorbente de gases ácidos (CO_2 y H_2S).

BROMURO DE POTASIO

El bromuro de potasio es el sedante clásico, pero en la actualidad su uso más importante es en las emulsiones fotográficas y en el fotograbado. Se prepara formando primero bromuro de hierro por la reacción entre el bromo líquido y chatarra de hierro (por lo general, de troqueladoras o de taladros). Luego, éste se hace reaccionar con K_2CO_3 (a veces KOH) para formar la sal, que se filtra y se cristaliza.

$$3Fe + 4Br_2 \rightarrow Fe_3Br_8$$
$$Fe_3Br_8 + 4K_2CO_3 + 4H_2O \rightarrow 8KBr + 2Fe(OH)_3 + Fe(OH)_2 + 4CO_2$$

YODURO DE POTASIO

El yoduro de potasio se obtiene esencialmente de la misma manera que el KBr, excepto que el yodo se utiliza para disolver el hierro. Es valioso en fotografía, en alimentos para animales y para humanos (en particular para sal yodada) y en preparaciones farmacéuticas.

NITRATO DE POTASIO

El nitrato de potasio, que alguna vez tuvo gran demanda como constituyente de la pólvora, ahora se emplea más como fertilizante, en mezclas pirotécnicas, como medio de transferencia de calor (como mezcla eutéctica con el $NaNO_2$), para el tratamiento térmico del acero y en alimentos. Originalmente se recuperaba en lugares en que la acción bacteriana sobre desechos humanos y animales lo había formado y la evaporación lo había hecho cristalizar (bodegas parisinas y establos indios), luego se obtuvo del salitre de Chile, que es nitrato de potasio aproximadamente en un 10%. Actualmente se obtiene, por lo general, por la doble descomposición entre $NaNO_3$ y KCl:

$$NaNO_3(aq) + KCl(s) \rightarrow NaCl\,(s) + KNO_3(aq) \qquad \Delta H = +\ 13.2\ kJ$$

Se prepara una solución fuerte y caliente de $NaNO_3$, y se agrega KCl sólido a la marmita. Con el calentamiento, los cristales de KCl se transforman en cristales de NaCl, y la solución caliente de nitrato de potasio se hace pasar a través de los cristales de NaCl en el fondo de la marmita. Se añade un poco de agua para evitar la descomposición posterior del NaCl, cuando la solución se enfríe. Se obtiene un buen rendimiento de nitrato de potasio. La Southwest Potash Co.[18] fabrica nitrato de potasio en su planta de fertilizantes en Vicksburg, Miss., haciendo reaccionar KCl de la planta de la compañía en Carlsbad, con ácido nítrico, para producir 63 000 t/año de nitrato de potasio y 22 000 t de cloro.[19]

$$2KCl + 2HNO_3 + \tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow 2KNO_3 + Cl_2 + H_2O$$

Las reacciones, paso por paso, son:

$$\text{Paso 1: } 3KCl + 4HNO_3 \xrightarrow{100°C} 3KNO_3 + NOCl + Cl_2 + 2H_2O$$
$$\text{Paso 2: } NOCl + 2HNO_3 \longrightarrow 3NO_2 + \tfrac{1}{2}Cl_2 + H_2O$$
$$\text{Paso 3: } 2NO_2 + H_2 + \tfrac{1}{2}O_2 \longrightarrow 2HNO_3$$

Las características clave del proceso son (1) un cambio en la composición del azeótropo de ácido nítrico y agua, de alrededor de 70% de HNO_3 a más de 80% de HNO_3, en presencia de KNO_3 a alta concentración, y (2) la capacidad para oxidar el cloruro de nitrosilo a Cl_2 y NO_2, con ácido nítrico en el intervalo de concentración de 70 y 80%, a temperaturas y presiones que son prácticas para la operación. El nitrato de potasio hecho en esta forma es casi competitivo con el sulfato de potasio como fuente de potasio y de nitrógeno y se prefiere sobre el KCl para plantas como el tabaco, que son afectadas en forma negativa por el cloruro en el suelo.

La pólvora ya no es un propulsor militar, pero es esencial para la ignición de la pólvora sin humo y como combustible en las mechas de quemado lento.

TARTRATO ÁCIDO DE POTASIO

(Bitartrato)

La pulpa, residuo que queda de las frutas después de exprimirlas para obtener jugo, y los argoles, precipitado que se forma en los toneles de vino, se procesan para la producción de tartrato ácido de potasio. Los argoles crudos se importan también. El lixiviado y la cristalización producen la sal comercial. Como *cremor tártaro* se emplea en algunos tipos de polvos de hornear, en medicina y como sal de K y Na en cristales para uso electrónico.

---

[18] Nitrate Potash, *Chem. Eng.* **71** (1) 44 (1964).

[19] Spealman, New Route to Chlorine and Saltpeter, *Chem. Eng.* **72** (23) 198 (1965) (diagrama de flujo y detalles); Mehring et al., Potassium Nitrate, *Ind. Eng. Chem.* **21** 379 (1929); Synthetic Saltpeter Scores, *Chem. Week* **97** (4) 55 (1965).

PERMANGANATO DE POTASIO

El permanganato de potasio se puede obtener pasando CO_2 a través de una solución de manganato de potasio, que se produce tratando MnO_2 con KOH y O_2. Este reactivo de laboratorio favorito es demasiado caro para usarse como agente oxidante comercial y se fabrica sólo en pequeña cantidad.

DICROMATO DE POTASIO

El dicromato de potasio (bicromato) es otro agente oxidante caro con algunos usos industriales especializados, que en general pueden ser cubiertos por la sal de sodio, menos cara. Se fabrica tostando potasa caústica, cal viva y mineral de cromo y hierro:

$$4Fe(CrO_2)_2 + 8K_2CO_3 + 7O_2 \rightarrow 8K_2Cr_2O_7 + 2Fe_2O_3 + 8CO_2$$

La cal viva sirve solamente para que la fusión se mantenga porosa y que el aire pueda entrar y reaccionar. También puede hacerse por reacción entre el dicromato de sodio y el KCl

REFERENCIAS SELECTAS

American Potash Association. Publications.

Devonshire, G. S. and D. N. Maclean: The Potash Industry, *Lubrication* **54** (4) 37 (1971) (Texaco Co., New York).

Noyes, R.: *Potash and Potassium Fertilizers*. Noyes, Park Ridge, N.J., 1966.

Sauchelli, V. (ed.): *Chemistry and Technology of Fertilizers*, ACS Monograph 148, Reinhold, New York, 1960.

Capítulo **18**

Industria del nitrógeno

El nitrógeno presente en el aire, es el ingrediente principal de los fertilizantes que hacen posible la producción intensiva de alimentos. Durante el desarrollo de algunos procesos baratos de fijación de nitrógeno se aclararon muchos principios de procesos químicos y de procesos de alta presión, y así emergió el campo de la ingeniería química. Antes de la fijación del nitrógeno sintético, los desechos y desperdicios de varios tipos, o sus productos de descomposición, y el sulfato de amonio como un subproducto del coquizado del carbón, eran las fuentes más importantes de nitrógeno para uso agrícola. Eran procesos desordenados e insuficientes para cubrir las necesidades. El salitre de Chile, el salitre de orina humana y animal, y después el amoniaco recuperado de la manufactura del coque se volvieron importantes, y luego fueron reemplazados por el amoniaco y los nitratos sintéticos. El amoniaco es la base de la que se derivan virtualmente todos los productos que contienen nitrógeno.

HISTORIA. Priestly y Cavendish hicieron pasar chispas eléctricas a través de aire y produjeron nitratos disolviendo en álcalis los óxidos de nitrógeno así formados. El desarrollo comercial de este proceso ha sido poco eficiente, ya que se gasta mucha energía eléctrica con bajo rendimiento. El nitrógeno se ha fijado como cianamida de calcio, pero el proceso es demasiado caro, excepto porque se obtienen productos químicos que requieren la configuración de la cianamida. Otros procesos, como el térmico para obtener óxidos mezclados de nitrógeno (NOX), para la formación de cianuros, la de nitruro de aluminio, y la descomposición a amoniaco, etc., muestran poco futuro comercial aunque son posibles desde el punto de vista técnico. Haber y Nernst hicieron estudios cuidadosos del equilibrio entre el nitrógeno y el hidrógeno bajo presión para formar amoniaco, y descubrieron varios catalizadores adecuados. Entonces no existía ningún aparato de alta presión disponible y tuvieron que inventarlo a medida que proseguían. Haber y Bosch también trabajaron en procesos para obtener hidrógeno y nitrógeno puros y baratos por medio de procesos factibles. La obvia electrólisis del agua para producir hidrógeno y la destilación del aire líquido para obtener nitrógeno demostraron ser excesivamente caras, por lo que se estudiaron otros procesos mejores. Estos esfuerzos conjuntos hicieron posible la síntesis comercial del amoniaco, a alta presión, alrededor de 1913. Este proceso de alta energía ha sufrido considerables modificaciones en años recientes, lo que ha dado como resultado precios

que no se han elevado tan rápidamente como los costos de la energía, en general. Las mejoras más importantes son muy recientes y continúan a pasos acelerados.

USOS Y ECONOMÍA. El amoniaco es el material nitrogenado más importante. La mayor parte se obtiene sintéticamente, pero parte se obtiene todavía como subproducto. Continúa extrayéndose el salitre de Chile ($NaNo_3$) y es una fuente significativa de nitrógeno fijo. El gas amoniaco se emplea directamente como fertilizante, en tratamientos térmicos, en la fabricación de pulpa para papel, en la manufactura del ácido nítrico y de los nitratos, en la obtención del éster del ácido nítrico y de compuestos nitro, en explosivos de varios tipos y como refrigerante. La urea, la hidroxilamina y la hidracina se elaboran a partir de él. Las aminas, las amidas y otros varios compuestos orgánicos se derivan del amoniaco. El uso del amoniaco como fertilizante es muy grande, pero todavía está muy por debajo del deseable para la máxima producción de cosechas. En muchos países se emplean más de 200 kg/ha de fertilizantes mezclados ($N + P_2O_5 + K_2O$), y en muchos otros bastante menos de 25 kg/ha. Se presume que en todos los países se podría aprovechar una utilización más extensiva.

MATERIAS PRIMAS. Aire, agua, hidrocarburos y energía, son los materiales que se emplean por lo general. El carbón puede reemplazar a los hidrocarburos, pero el proceso es más complejo y caro. Véase la figura 18.1.

AMONIACO SINTÉTICO

USOS Y ECONOMÍA. El amoniaco es una materia prima principal en la industria y en la agricultura, como se muestra en la tabla 18.1. La cantidad total consumida en Estados Unidos excedió de 19×10^6 t en 1981.[1] La producción de ácido nítrico emplea el 20% de la producción, la urea, el 20% y los fosfatos de amonio el 15%. Los usos son, 80% en fertilizantes, 20% en plásticos y fibras y 5% en explosivos comerciales y militares. Los grados comerciales incluyen NH_3 líquido esencialmente puro, y amoniaco acuoso, estandarizado por lo general a 28% de NH_3. Gran parte del material se transporta por medio de cilindros y de carros-tanque, pero las tuberías se extienden a lo largo de más de 1000 km, desde los centros de producción hasta los de consumo. En la tabla 18.2 se muestran los principales compuestos que contienen nitrógeno, producidos en Estados Unidos.

[1] t = 1000 kg.

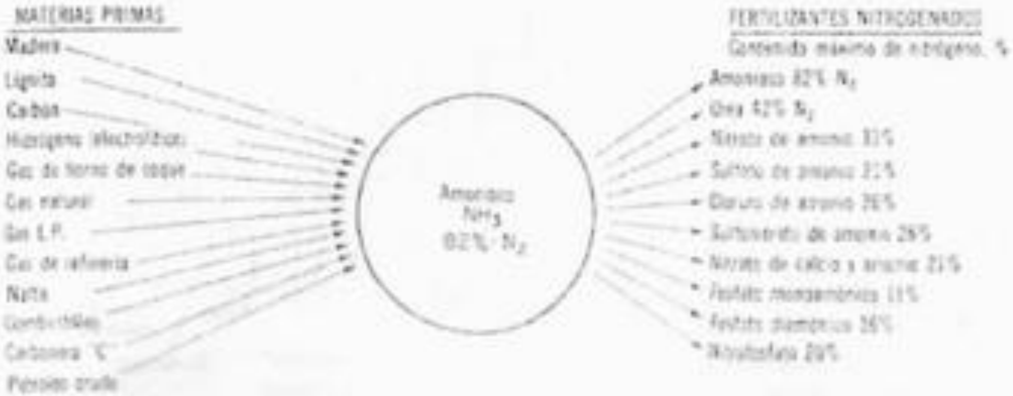


Figura 18.1. Materias primas usadas en el mundo en la producción del amoniaco y los fertilizantes nitrogenados producidos a partir del amoniaco. En Estados Unidos 95% del hidrógeno requerido está basado en el gas natural o en otros hidrocarburos. [*Chem. Eng. Prog.* 49 (11) 63 (1964).]

Tabla 18.1 Amoniaco y compuestos de amoniaco producidos en Estados Unidos (en miles de toneladas métricas de nitrógeno contenido)

Compuesto	1970	1975	1976	1979	1980	1981
Amoniaco sintético	10 335	12 353	12 492	13 924	14 686	14 225
Compuestos de amonio, plantas coquizadoras						
Licor de amoniaco	11	11	4	6	6	nd*
Sulfato de amonio	115	118	101	87	75	nd
Fosfatos de amonio	8	8	nd	nd	nd	nd
Total	10 469	12 490	12 597	14 017	14 767	14 225

*nd = no disponible

FUENTE: *Minerals Yearbook 1981*, Dept. of the interior, 1982.

NOTAS: 14 255 000 t de nitrógeno contenido = 17 310 000 t de amoniaco al 100%. En el último censo disponible, había 40 productores de amoniaco en Estados Unidos, algunos con varias plantas, muchas de ellas cerradas. La planta más grande tiene una capacidad de 1 500 t/día.

REACCIONES Y EQUILIBRIOS. Para la reacción:

$$\tfrac{1}{2}N_2(g) + \tfrac{3}{2}H_2(g) = NH_3(g) \qquad \Delta H_{18°C} = -46.0 \text{ kJ} \qquad \Delta H_{450°C} = -55.6 \text{ kJ} \qquad (1)$$

se puede expresar una constante de equilibrio como

$$K_p = \frac{p_{NH_3}}{p_{N_2}^{1/2} \times p_{H_2}^{3/2}}$$

Debido a que la molécula producto, amoniaco, tiene un volumen inferior que el de las moléculas reactantes, el rendimiento de equilibrio del amoniaco se aumenta con un aumento en la presión (Fig. 18.2). El aumento en la temperatura produce el efecto contrario sobre el equilibrio, pero incrementa mucho la velocidad de la reacción. Este efecto negativo de la temperatura sobre el equilibrio, combinado con un fuerte efecto positivo sobre la velocidad, es común en muchas otras reacciones y requiere un buen equilibrio de las condiciones para asegurar buenas condiciones de operación y para lograr que haya ganancias. Una velocidad mayor significa una reducción en el tamaño del equipo, con la consecuente disminución de su costo.

VELOCIDAD Y CATÁLISIS DE LA REACCIÓN. Para mantener pequeño el tamaño del equipo, la velocidad de la reacción debe aumentarse en forma sustancial, ya que el hidrógeno y el nitrógeno solos reaccionan muy lentamente. Las síntesis comerciales requieren un catalizador eficiente para aumentar la velocidad de reacción hasta un

Tabla 18.2 Principales compuestos que contienen nitrógeno producidos en Estados Unidos (en miles de toneladas métricas)

Compuesto	1972	1975	1978	1979	1980	1981
Acrilonitrilo	506	636	796	917	832	912
Nitrato de amonio	6255	6955	6 555	7 539	8 297	7 992
Sulfato de amonio	2246	2545	2 056	2 253	2 033	1 919
Fosfatos de amonio	5908	6727	10 470	10 984	12 162	11 007
Ácido nítrico	7255	7545	7 213	8 105	8 592	8 218
Urea	3191	3443	5 703	6 364	7 118	6 918

FUENTE *Minerals Yearbook 1981*. Dept. of the Interior, 1982.

lor aceptable. Se han probado catalizadores de varios tipos para el amoniaco, pero en las plantas se utiliza ahora hierro con promotores adicionados: óxidos de alumino, de zirconio o de silicio a una concentración aproximada de 3%, y óxido de potasio a más o menos 1%. Éstos evitan el sintetizado y hacen más poroso al catalizador. Para una velocidad dada de flujo de gas, si el hierro puro produce una conversión de 3 a 5%, el hierro con un solo promotor puede producir entre 8 y 9%, y el hierro con doble promotor entre 13 y 14%. Se asegura que los nuevos catalizadores de hierro pierden rápidamente su actividad si se calientan por encima de 520°C. Los catalizadores también se desactivan por contacto con cobre, fósforo, arsénico, azufre y monóxido de carbono, que alteran la composición del hierro. Esto causa muchos problemas y gastos en purificación de los gases para la reacción. En el capítulo 6 se presenta la purificación de los gases de síntesis. Sería sumamente valioso contar con catalizadores lo bastante fuertes para soportar niveles más altos de impurezas y que fueran eficaces a temperaturas más bajas (permitiendo conversiones de equilibrio más altas).

El mecanismo exacto por el cual funciona el catalizador no está enteramente claro, pero es seguro que el N y el H reaccionan químicamente con la superficie, o son absorbidos, emigrando después para formar quizás H, NH, NH_2 y NH_3, en ese orden, seguido por la desorción.

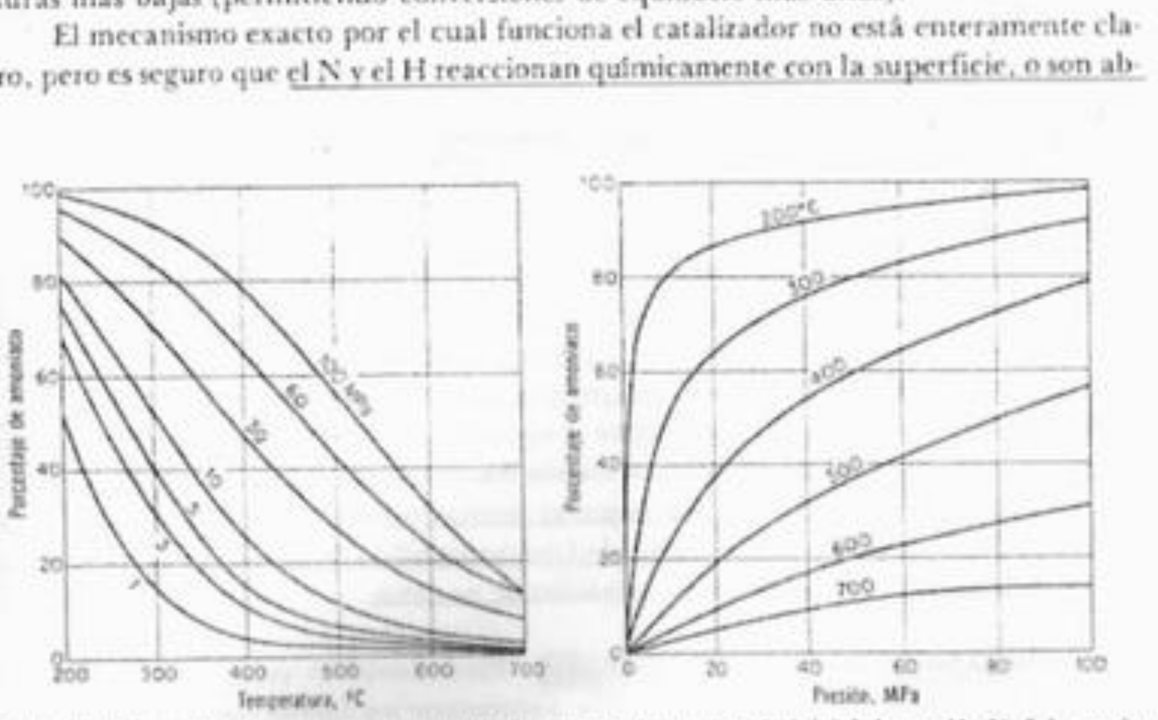


Fig. 18.2. Porcentaje de amoniaco en equilibrio a partir de una mezcla inicial de gas H_2/N_2 3:1 a varias [illegible] (Comings, *High Pressure Technology*, p. 410. Compare Frear and Baber, *ECT*.

La *velocidad espacial* es el volumen de gases, corregido a condiciones estándar (0°C y 101 kPa), que pasa sobre un volumen de catalizador, por unidad de tiempo. Desde luego, el porcentaje de amoniaco producido a una temperatura y una presión dadas, y para un catalizador dado, disminuye con el aumento de la velocidad espacial. Las diferentes plantas comerciales tienen velocidades espaciales variables, que reflejan las diferencias en catalizadores y reactores. La mayor parte de las unidades industriales utilizan una velocidad espacial entre 10 000 y 20 000 por hora.

PROCESOS DE PRODUCCIÓN. La producción consta esencialmente de seis fases (véase Fig. 18.3): (1) obtención de los gases reactantes, (2) purificación, (3) compresión, (4) reacción catalítica, (5) recuperación del amoniaco formado, y (6) recirculación. La presión, temperatura, catalizador y las materias primas utilizadas influyen en el costo. Resulta de gran interés la recuperación y el reúso del calor. Diferentes grupos han desarrollado procedimientos satisfactorios para sus condiciones locales. La eliminación de almacenamientos intermedios, la construcción de un solo tren, y el empleo de compresoras rotatorias (en sustitución de las alternativas), han aumentado mucho la capacidad de las plantas actuales (hasta de 1650 t/día). El costo enormemente incrementado de la electricidad las ha hecho más complejas, por la necesidad de conservar energía. En 1950 se requerían 55.9 GJ/t para fabricar amoniaco, lo que se redujo a 26 en 1982, y continúa disminuyendo. En muchas plantas se produce vapor para uso externo, mientras que se requiere poca energía como insumo. Estos factores, y la gran competencia a nivel mundial, han mantenido bajos los procesos del amoniaco.

Hay mucha diferencia en las fuentes económicas de hidrógeno, como en cualquier variable. El principal proceso de la producción de hidrógeno en Estados Unidos, en 1982, era un proceso combinado en el que se hacían reaccionar gas natural, aire y vapor, con la adición de calor sobre un catalizador, para producir una mezcla 3:1 de hidrógeno y nitrógeno, junto con dióxido de carbono y agua. Entonces se retiraban el dióxido de carbono y el agua. La producción del gas de síntesis se detalla en el capítulo 6. Otros sistemas utilizados en algunas áreas son: la electrólisis del agua (se está de-

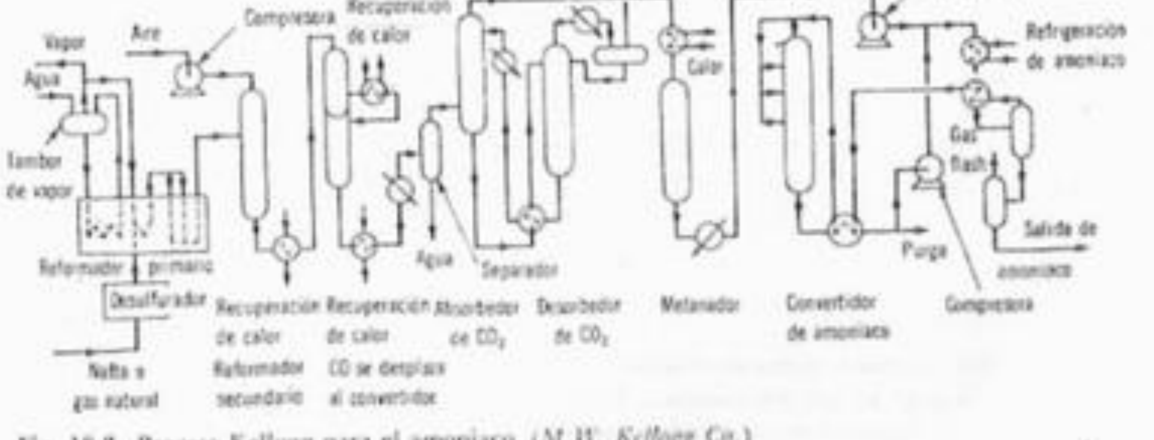


Fig. 18.3. Proceso Kellogg para el amoniaco. (*M.W. Kellogg Co.*)

sarrollando un proceso a presión[1a] que pronto puede ser competitivo), el hidrógeno como subproducto, la desintegración de los hidrocarburos, las interacciones entre el carbón y el agua y los hidrocarburos y el agua, y la oxidación parcial de los hidrocarburos. También han surgido muchas ideas que no se ha intentado llevar a la práctica comercialmente.

SISTEMAS DE SÍNTESIS. Todas las síntesis del amoniaco se basan en la reacción global (1) indicada antes. Esta reacción es bastante exotérmica, por lo que en el diseño del convertidor (Fig. 18.4) se debe proteger la unidad del sobrecalentamiento, tanto para asegurar el control a la temperatura óptima para la conversión como para proteger la coraza contra el deterioro metalúrgico debido a las elevadas presiones y temperaturas. El diagrama de flujo de la figura 18.3 muestra los pasos básicos de un sistema corriente.

El gas sintético de amoniaco se prepara por reformación catalítica a alta presión de los hidrocarburos alimentados, usualmente gas natural libre de azufre, en presencia de vapor, sobre un catalizador de níquel en el reformador primario, que luego se somete a un "cambio" catalítico a una temperatura inferior, en presencia de aire, en uno o más reformadores secundarios. La reacción de cambio tiene dos propósitos: (1) produce más hidrógeno por unidad de combustible, y (2) oxida gran parte del monóxido de carbono a dióxido de carbono, más fácil de eliminar. Por costumbre, se añade una carga exageradamente grande al lecho catalítico del cambio a baja temperatura. Este catalizador "guardián", captura venenos de azufre y cloro y prolonga la vida del catalizador principal en más de 100%. Después de la eliminación del CO_2, primero con agua y después por absorción química, cualquier residuo de CO y CO_2 es completamente convertido en metano, en el metanador. El metano es un gas inerte respecto al catalizador del amoniaco. A través de todo el proceso, la conservación y el reúso del calor son tan vitales que se ha dicho que una planta de amoniaco es, en realidad, una planta de generación de vapor que produce amoniaco en forma incidental. Se obtiene mucho más vapor que amoniaco (4:1).

Después de la metanación catalítica a alrededor de 2.75 MPa, la mezcla de hidrógeno-nitrógeno 3:1, libre de compuestos que contengan carbono, excepto por un poco de metano, se lleva a la presión completa de reacción, de más o menos 20 MPa, por medio de una compresora centrífuga accionada (usualmente) por turbina. En los convertidores se emplean varios métodos de regulación de temperatura: se insertan serpentines intercambiadores de calor o se inyecta gas frío entre los lechos. Entonces se recupera el amoniaco por medio de refrigeración o de absorción y se maneja como un líquido anhidro bajo una presión reducida.

Después de extraer el amoniaco, los gases remanentes son, con mucho, demasiado valiosos para ser desechados. Contienen todos los materiales inertes alimentados al sistema (CH_4, Ar, Ne, etc.) a las concentraciones más elevadas de cualquier parte del sistema. La concentración de inertes, por lo tanto, se regula haciendo circular continuamente parte de este gas a la vez que se purifica. Cuando el combustible era bastante barato, este gas se quemaba, pero ahora se separa de sus componentes indeseables y se vuelve a utilizar.

[1a]daRosa, A Compressorless Ammonia Process, *CHEMTECH* **118** (1) 28 (1978).

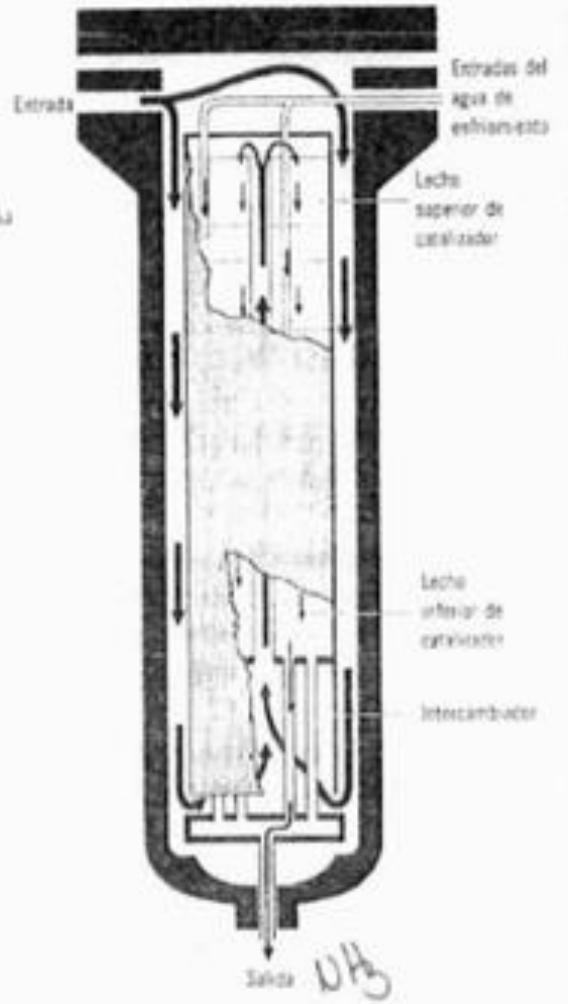


Fig. 18.4 Convertidor para la síntesis del amoniaco. El convertidor consiste en una coraza de alta presión que contiene una sección del catalizador y un cambiador de calor. La sección del catalizador es una coraza cilíndrica que entra en la coraza de presión, dejando un espacio anular entre las dos. La sección del catalizador contiene varios lechos apoyados en rejillas con mallas. Para mantener el catalizador a la temperatura óptima, para obtener el máximo rendimiento, se inyecta un enfriador de gas de alimentación frío, antes de cada lecho de catalizador. El lecho superior contiene la cantidad más pequeña de catalizador. Puesto que el gradiente de temperatura es más plano en cada uno de los lechos sucesivos, los tamaños de los lechos están graduados, teniendo el lecho más grande en el fondo. Debajo de la sección del catalizador está el cambiador de calor. En éste se precalienta el gas fresco de entrada contra el gas reaccionado caliente proveniente del último lecho de catalizador. El punto superior de enfriamiento permite la introducción de gas de alimentación sin precalentamiento y provee el control de temperatura para el primer lecho de catalizador.

El gas de alimentación entra por la parte superior del convertidor y fluye hacia abajo entre la coraza de presión y la pared de la sección de catalizador. El gas enfría la coraza y es calentado. Entonces el gas entra al cambiador por el fondo del convertidor y, por medio de la circulación alrededor de los tubos del cambiador, se precalienta más contra el efluente caliente. Una parte del gas de alimentación se introduce directamente en la parte superior del primer lecho, donde se encuentra con la alimentación precalentada. La corriente combinada, a una temperatura de entre 370 y 425°C, se introduce entonces en el lecho superior de catalizador. El gas baja a través del catalizador, con un aumento rápido en la temperatura a medida que procede la reacción del amoniaco, y después a través de la rejilla soporte del catalizador, dentro de un espacio entre el primero y segundo lechos. Aquí se reduce la temperatura y el contenido de amoniaco se diluye por la inyección de gas frío de alimentación. Esto permite un control a través de los lechos de catalizador para obtener las temperaturas óptimas para obtener los máximos rendimientos. De una manera semejante, el gas fluye hacia abajo a través de los lechos inferiores de catalizador. (*M.W. Kellogg Co.*)

En los años setenta se presentó una revolución en la producción del amoniaco cuando las compresoras alternativas, comunes en ese tiempo, fueron reemplazadas por las unidades centrífugas. En esa época, el proceso del amoniaco se consideraba muy eficiente, como un proceso maduro, pero un examen cuidadoso del proceso, paso por

paso, así como la gran presión económica, llevaron a mejoras importantes y a reducciones en los costos, cercanas al 50%. Algunos de los cambios importantes que se hicieron se resumen a continuación.

1. Cuando se estudiaron con cuidado los procedimientos de operación, se hizo posible ésta sin duplicar el equipo (en un solo tren) y eliminar el almacenamiento intermedio.

2. Los catalizadores de buena calidad hicieron posible la operación económica a las presiones más bajas, a las que son más económicas las compresoras centrífugas. Se empleaban presiones más elevadas cuando sólo estaban disponibles las unidades alternativas.

3. Compresoras de gran capacidad, mejores catalizadores y mejores convertidores hicieron atractivas las unidades más grandes y permitieron muchas economías que fueron resultado del aumento en el tamaño.

4. Al elevar la temperatura a la salida del reformador primario y al precalentar el aire que va al reformador secundario endotérmico, los fabricantes redujeron el costo global de reformación. Los reformadores primarios operan a temperaturas muy altas, por lo que son mucho más caros que los secundarios. Los reactores de cambio son ahora, comúnmente, de dos etapas.

5. El control de las variables de proceso por medio de computadoras digitales ha disminuido el intervalo de variación y, en consecuencia, ha dado lugar a una mejor operación en condiciones más cercanas al máximo.

6. La mayor parte del dióxido de carbono es eliminado por absorción en agua, pero la separación final requiere el uso de un reactivo alcalino. Hay tres procesos que compiten: (a) absorbentes inorgánicos (usualmente K_2CO_3), (b) absorbentes orgánicos (sobre todo aminas) y (c) absorbentes "físicos" (propilén carbonato de flúor). La selección se hace basándose en el nivel de CO_2 residual, en el efecto de las impurezas y en problemas de regeneración.

7. El gas de sangrado del circuito de síntesis, que antes se quemaba, ahora se recupera con una reducción importante (cercana al 15%) en la energía necesaria por unidad de producto. En la separación criogénica (Petrocarbon Co.) se recupera hidrógeno y algo de nitrógeno. En la difusión gaseosa[2] a través de fibras huecas (Prism de Monsanto) se recupera sólo hidrógeno. Con el proceso Prism, las dos corrientes separadas son (en forma típica), 89% de hidrógeno, 6% de nitrógeno, 5% de inertes y 20% de hidrógeno, 42% de nitrógeno y 38% de inertes. También es posible separar inertes, por lo general mediante lavado con nitrógeno, antes de que el gas entre al circuito de síntesis (Braun); esto hace posible que la purga sea mucho más pequeña. En un enfoque completamente distinto, se emplea un sistema de malla molecular de oscilación de presión después de la reacción de cambio a alta temperatura, para producir una alimentación de hidrógeno de gran pureza. Con esto se elimina el reformador secundario y no se añade aire al sistema, de modo que el nitrógeno debe obtenerse por destilación del aire o por algún proceso similar.

8. Los convertidores de síntesis están ahora sumamente desarrollados y muy mejorados respecto a los diseños previos. Tanto los de tipo horizontal como los verticales se

[2]Ricci, Tightening the Loop in Ammonia Manufacture, *Chem. Eng.* 86 (3) 54 (1979).

utilizan con enfriamiento por agua, una práctica común, pero también se obtiene algo de enfriamiento con inserciones tubulares.[3] Por conveniencia, los gases de entrada pasan a lo largo de la coraza, precalentándose y reduciendo la temperatura máxima de la coraza. Es deseable una baja caída de presión para reducir los costos de operación; el tamaño fino del catalizador reduce el volumen de catalizador requerido (relación alta área-volumen). La mayor conversión ocurre en el primer lecho, porque ahí es mayor la fuerza motora hacia el equilibrio. Existen diseños de convertidores de flujo axial y flujo radial de 500 a 1600 t/día. En los diseños modernos se utilizan presiones de 15 a 30 MPa a alrededor de 500°C. Las concentraciones del amoniaco a la salida son de entre 16 y 25%.

9. La recuperación del amoniaco a bajo costo, a partir de los gases de salida del convertidor, tiene varias opciones. Por lo general se utiliza refrigeración de múltiples etapas, combinada con cierta reducción en la presión. Si el agua de enfriamiento está muy fría, es posible que haya cierta condensación de agua. Cuando los mercados están cerca, puede resultar deseable hacer un lavado con agua para producir solución de amoniaco. El exceso de vapor se puede emplear para hacer funcionar un sistema de refrigeración por absorción, para condensar el amoniaco. El problema está en el costo.

COSTOS. El método de producción del hidrógeno y de la alimentación seleccionada son los puntos principales que tienen influencia en el costo final del amoniaco producido. Se están haciendo grandes esfuerzos para reducir los costos reduciendo los requerimientos de vapor y de combustible. Las plantas que están actualmente en funcionamiento utilizan entre 40 y 45 GJ por tonelada métrica de amoniaco producido. Con los procedimientos simplificados de procesamiento, catálisis mejorada y operación a presiones lo bastante bajas para permitir un compresor de una etapa, el uso de energía puede reducirse teóricamente a 21 GJ por tonelada métrica. Las plantas diseñadas para producir amoniaco a 27 GJ por tonelada métrica ya están disponibles, pero las condiciones económicas, actualmente desfavorables, han evitado la construcción de dichas plantas y han reducido el retroajuste de las mejoras.

NITRATO DE AMONIO

El nitrato de amonio es un fertilizante nitrogenado muy importante debido a su alto contenido de nitrógeno (33%), a la sencillez y bajo costo de su manufactura y a su valiosa combinación de nitrato de acción rápida y nitrógeno amoniacal de acción más lenta. Su tendencia a formar tortas al estar almacenado redujo su aceptación al principio, pero una granulación apropiada, junto con la adición de agentes antihigroscópicos, así como un mejor envasado, han solucionado buena parte de este problema. Un alto porcentaje de los explosivos comerciales y muchos de los militares contienen nitrato de amonio barato como ingrediente principal del explosivo. El nitrato de amonio es difícil de hacer detonar, pero cuando se sensibiliza con aceite o se mezcla con otros materiales explosivos, puede hacerse detonar con un detonador inicial grande. Las mezclas de nitrato de amonio son "permisibles", esto es, su empleo se permite en las

[3]Forster, Improved Reactor Design for Ammonia Synthesis, *Chem. Eng.* 87 (18) 62 (1980).

minas de carbón, donde pueden haber vapores combustibles. El uso de explosivos en minas y canteras proporciona un mercado grande y continuo. El amatol es una mezcla de TNT y nitrato de amonio granular (NA). Éste es el principal explosivo militar convencional. Al estallar el explosivo, el NA se descompone rápida y violentamente para formar nitrógeno elemental.

$$NH_4NO_3 \rightarrow 2N_2 + 4H_2O + O_2$$

En diferentes condiciones, por ejemplo, entre 200 y 260°C, se descompone con seguridad para formar el óxido nitroso anestésico. Éste es el método comercial de preparación.

$$NH_4NO_3 \rightarrow N_2O + 2H_2O$$

El nitrato de amonio se prepara haciendo reaccionar ácido nítrico (hecho por oxidación del amoniaco) con amoniaco:

$$NH_3(g) + HNO_3(aq) \rightarrow NH_4NO_3(aq) \qquad \Delta H = -86.2 \text{ kJ}$$

Si se proporciona adecuadamente y se precalienta, la reacción puede funcionar continuamente para producir nitrato de amonio fundido con muy bajo contenido de agua (1 a 5%), que puede prepararse en pequeñas esferas (*prills*) haciendo gotear el producto de la reacción a través de una torre de carga o en escamas, enfriándolo en bandas o en tambores. Por un tratamiento en lecho fluidizado, es posible obtener un material granular, seco, como producto. También se han empleado procesos intermitentes, pero los costos de mano de obra y de equipo son prohibitivos. En la figura 18.5 se muestra un diagrama de flujo típico.

SULFATO DE AMONIO

El sulfato de amonio, que tiene poca tendencia a formar tortas durante el almacenamiento, fue aceptado por los granjeros mucho antes de que el nitrato de amonio se hiciera no aterronable. Originalmente se obtenía empleando ácido sulfúrico para lavar el amoniaco subproducto del gas del horno de coque, y mucho se produce todavía de esta manera. Sin embargo, la mayor parte del sulfato de amonio se produce ahora por reacción entre el amoniaco sintético y el ácido sulfúrico. La producción es de alrededor de 2.3×10^6 t/año, con cerca de 20% del amoniaco subproducto. En los lugares donde el ácido sulfúrico es muy apreciado, como por ejemplo en Sindri, India, se utiliza un proceso basado en yeso y dióxido de carbono de combustión:

$$(NH_4)_2CO_3(aq) + CaSO_4 \cdot 2H_2O(s) \rightarrow CaCO_3(s) + 2H_2O + (NH_4)_2SO_4(aq)$$

También puede emplearse anhidrita. Se obtiene también un poco de sufato de amonio como subproducto de la manufactura de la caprolactama (para el nylon-6)

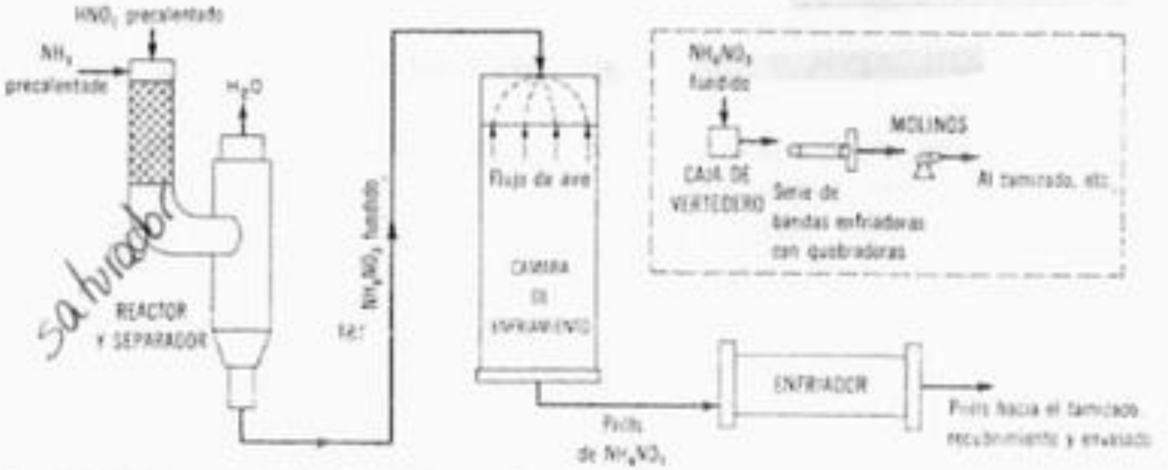


Fig. 18.5. Diagrama de flujo simplificado del proceso Stengel para la manufactura de nitrato de amonio (*Commercial Solvents Corp. and L. A. Stengel.*)

FOSFATOS DE AMONIO

Existen tres ortofosfatos de amonio posibles, sólo dos de los cuales se producen en cualquier escala. El fosfato monoamónico (FMA) se obtiene fácilmente por la reacción entre el amoniaco y el ácido fosfórico, con centrifugado, y secado en un secador rotatorio. Se emplea en los fertilizantes de disolución rápida y como agente retardador de llama para madera, papel y telas. El fosfato diamónico (FDA) requiere un sistema de reactor de dos etapas para evitar pérdidas de amoniaco. Sigue un proceso de granulación, y la reacción termina en un tambor rotatorio.

UREA

La urea es, desde muchos puntos de vista, la forma más conveniente para la fijación del nitrógeno. Tiene el máximo contenido de nitrógeno disponible en un fertilizante sólido (46%). Es fácil de producir en *prills* o gránulos y se transporta fácilmente a granel o en bolsas, sin peligro de explosión. Se disuelve rápidamene en agua. No deja residuos de sales después de emplearse en las cosechas y puede utilizarse con frecuencia para alimentar las hojas. Además de su uso como fertilizante, se emplea como complemento proteínico de alimentos para los rumiantes, en la producción de la melamina, como ingrediente en la manufactura de resinas, plásticos, adhesivos, recubrimientos, agentes sanforizadores de textiles y resinas intercambiadoras de iones. Es un intermediario en la manufactura de sulfamato de amonio, ácido sulfámico y ftalocianinas. La producción anual en Estados Unidos es muy grande, 6.4×10^6 t a entre 150 y 160 dólares la tonelada métrica, en 1982.

Hay dos reacciones incluidas en la manufactura de la urea. Primero, el carbamato de amonio se forma bajo presión, por la reacción entre el dióxido de carbono y el amoniaco.

$$CO_2 + 2NH_3 \xrightarrow[140°C]{14 \text{ MPa}} NH_2COONH_4 \qquad \Delta H = -155 \text{ MJ/kg mol}$$

La reacción, sumamente exotérmica, es seguida por una descomposición endotérmica del carbamato de amonio:

$$NH_2COONH_4 \rightleftharpoons NH_2CONH_2 + H_2O \qquad \Delta H = +42\ MJ/kg\cdot mol$$

Ambas reacciones son de equilibrio. La reacción de formación llega a una terminación virtual en las condiciones usuales de reacción; la reacción de descomposición es menos completa. El dióxido de carbono y el amoniaco sin convertir, junto con el carbamato sin descomponer, deben recuperarse y reutilizarse, paso que es fastidioso. La síntesis se complica todavía más por la formación de un dímero llamado *biuret*, $NH_2CONHCONH_2 \cdot H_2O$, que debe mantenerse bajo debido a que afecta en forma adversa el crecimiento de algunas plantas.

Alguna vez se practicó una operación de paso continuo con el amoniaco sin cambiar, convirtiéndolo en compuestos de amonio, pero esto es ahora demasiado costoso y los mercados para los productos secundarios son problemáticos. Se han construido plantas de reciclado parcial y total, pero en la actualidad sólo se consideran las plantas de reciclado total.

En una planta convencional se descompone el carbamato en uno o más desintegradores, cada uno a una presión inferior a la del anterior. Todos los gases desprendidos deben represurizarse hasta la presión del reactor, y esto es costoso. Actualmente, el método más usual está concebido para hacer mínimo el uso de energía por el "despunte" del licor producto poniéndolo en contacto con dióxido de carbono que entra, y utilizando parte del calor de formación del carbamato para llevar a cabo la descomposición endotérmica, y el resto para generar vapor de proceso. En la figura 18-6 se muestra un diagrama de flujo para el proceso. El amoniaco líquido, el dióxido de car-

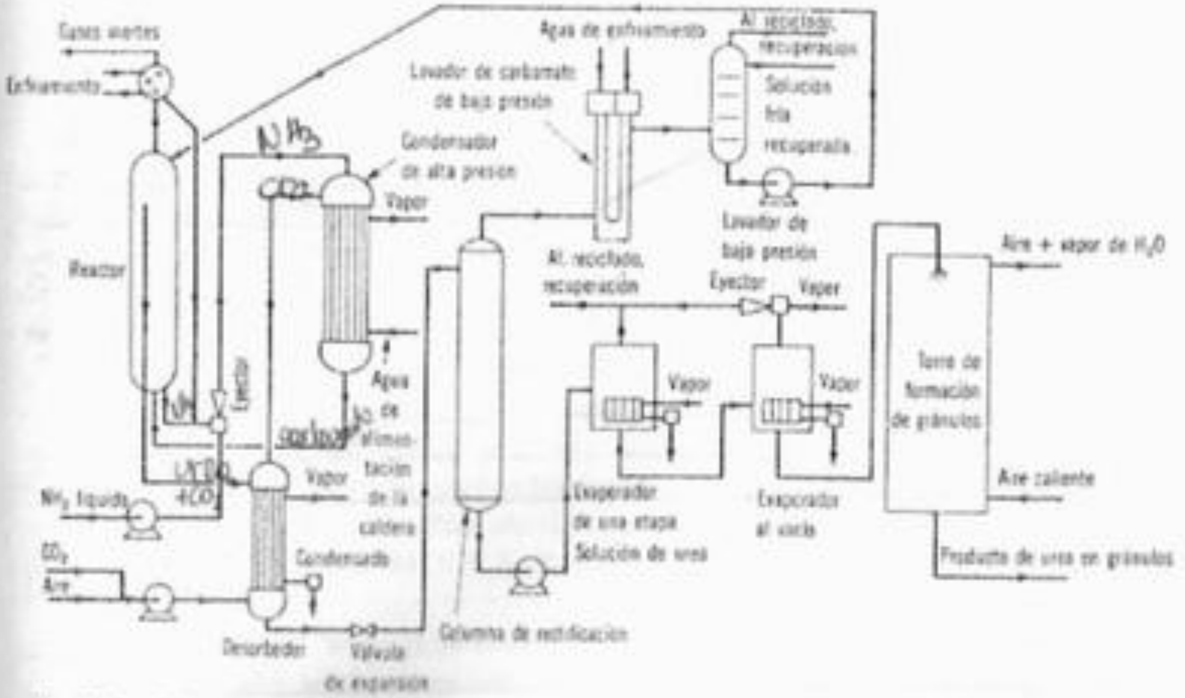


Fig. 18.6. Diagrama de flujo simplificado, proceso Stamicarbon de desorción de urea. (*Stamicarbon and M.W. Kellogg Co.*)

bono gaseoso y los materiales reciclados se juntan en un reactor-cambiador de calor, a una presión de 14 MPa y entre 170 y 190°C para formar carbamato, con la mayor parte del calor de reacción arrastrado como vapor de proceso útil. La reacción de descomposición del carbamato es lenta y endotérmica. La mezcla de reactivos sin reaccionar y carbamato fluye hacia el desintegrador. La relación estequiométrica de CO_2/NH_3 para la conversión en urea es esencialmente de más o menos 55%, pero si se emplea un exceso de CO_2 (o de NH_3), el equilibrio puede ser llevado hasta un 85%. El reactor debe calentarse para hacer que la reacción proceda. El diagrama de flujo muestra un desintegrador seguido por un separador (despuntador) en el que se introduce CO_2; estos equipos se hallan a una presión sustancialmente idéntica, por lo que no se requiere recompresión del gas; sólo una pequeña bomba de reciclado de líquidos. Para que todos los gases sin reaccionar y el carbamato sin descomponer sean eliminados del producto, la urea debe calentarse a una presión inferior (400 kPa). Los reactivos se hacen reaccionar y se bombean de regreso al sistema. La evaporación y formación de los *prills* o el granulado dan el producto final. Globalmente, más del 99%, tanto del CO_2 como del NH_3, se convierten en urea, haciendo mínimos los problemas ambientales. El carbamato es sumamente corrosivo, tanto para el acero ordinario como para los inoxidables, pero en presencia de oxígeno, los aceros inoxidables de la serie 300 lo resisten muy bien, por lo que se introduce un poco de aire junto con el reactivo CO_2 para reducir la corrosión del sistema.

ÁCIDO NÍTRICO

HISTORIA. El ácido nítrico ha sido conocido y estimado desde hace mucho tiempo. La destilación del salitre con ácido sulfúrico es el método antiguo usual para su preparación. Los relámpagos forman cantidades considerables en la atmósfera.

Se puede quemar amoniaco en aire, en presencia de un catalizador de platino, y los óxidos de nitrógeno así formados pueden oxidarse más y absorberse en agua para formar ácido nítrico. El amoniaco barato ha hecho que este proceso resulte mucho menos caro que la síntesis, más antigua, a partir del salitre de Chile.

USOS Y ECONOMÍA. La mayor parte del ácido nítrico se emplea para hacer nitrato de amonio. La manufactura de otros nitratos orgánicos e inorgánicos, junto con la de los compuestos orgánicos nitro, usan cantidades importantes. Los nitratos de sodio, cobre y el de plata, se producen en gran escala. Entre las aplicaciones directas se incluyen el fotograbado, el limpiado y pasivación de metales, y la separación del oro y la plata.

La roca fosfórica para fertilizantes se acidula con ácido sulfúrico para tener disponible su fósforo para su empleo en las plantas. La acidulación con ácido nítrico añade nitrógeno fertilizante deseable al fósforo ya presente. El fertilizante acidulado con nítrico se aterrona por el almacenamiento, pero esta dificultad se ha ido superando gradualmente y este mercado es potencialmente grande.

Los nitratos orgánicos (nitroglicerina, nitrato de glicol, nitratos de celulosa) y los compuestos nitro (TNT, RDX, ácido pícrico) requieren, todos, ácido nítrico para su

síntesis. Las nitroparafinas se obtienen también en gran escala por nitración en fase vapor con ácido nítrico. Las características fuertemente oxidantes del ácido nítrico en soluciones diluidas, que en general son muy objetables en las síntesis orgánicas, resultan a veces sumamente útiles.

Los grados comerciales se hacen con especificación, usualmente de 36 a 42°Bé (53.4 a 68.7% en peso). El ácido muy concentrado (de 94.5 a 95.5%) conocido comercialmente como "ácido concentrado" se produce en plantas especialmente diseñadas y es más caro. Se puede obtener a partir de ácido más débil por destilación extractiva con agentes fuertemente deshidratantes, como el ácido sulfúrico y el sulfato de magnesio.

MATERIAS PRIMAS. Los materiales esenciales son amoniaco, aire, agua y un catalizador en grasa de platino y 10% de rodio. Por lo general es deseable localizar la planta cerca de una de amoniaco. Ya que se requieren sólo 17 kg de amoniaco para contener 1 kg-átomo de nitrógeno, pero 105 kg de ácido nítrico al 60%, para los grandes usuarios puede ser más barato embarcar amoniaco que ácido nítrico. Las soluciones de ácido nítrico pueden ser manejadas en vagones y camiones de acero inoxidable.

REACCIONES Y CAMBIOS DE ENERGÍA. Se ha observado que las siguientes reacciones son de gran importancia en la producción del ácido nítrico:

	ΔH, kJ/kg·mol	
(global) $NH_3(g) + 2O_2(g) \rightarrow HNO_3(aq) + H_2O(l)$	−437	(1)
$4NH_3(g) + 5O_2(g) \rightarrow 4NO_2(g) + 6H_2O(g)$	−227	(2)
$2NO(g) + O_2(g) \rightarrow 2NO_2(g)$	−57.1	(3)
$3NO_2(g) + H_2O(l) \rightleftharpoons 2HNO_3(l) + NO(g)$	−58.7*	(4)
$4NH_3(g) + 3O_2(g) \rightarrow 2N_2(g) + 6H_2O(g)$	−317	(5)
$4NH_3(g) + 6NO(g) \rightarrow 5N_2(g) + 6H_2O(g)$	−451	(6)
$2NO_2(g) \rightarrow N_2O_4(g)$	−28.7	(7)

*Varía con la concentración de HNO_3

Comúnmente se hace referencia a las mezclas gaseosas de óxidos de nitrógeno (NO, N_2O_3, NO_2, N_2O_4) como NOX, independientemente de su composición.

El ácido producido contiene algo de ácido nitroso (HNO_2) cuando la concentración está entre 20 y 45% de HNO_3, en peso, y algo de N_2O_4 disuelto, cuando la concentración es de más de 55%. El potencial de oxidación del ácido de 20 a 45% estabiliza al nitrógeno trivalente (HNO_2); el ácido de más de 55% estabiliza al nitrógeno tetravalente.

La reacción (2) es una reacción de cambio (cuando es catalizada), que se completa en menos de un milisegundo. Debe, por lo tanto, realizarse como una reacción adiabática. La concentración de amoniaco en el aire alimentado se debe limitar para que la temperatura máxima alcanzada no dañe el costoso catalizador.

La reacción (3) es en fase gaseosa, lenta, con cinética de tercer orden, y con una velocidad que decrece a medida que aumenta la temperatura. La conversión completa ... desde el punto de vista comercial.

En la reacción (4) aparecen varias características fastidiosas, a pesar de su regular velocidad y de la ΔH relativamente baja. El acercamiento al equilibrio es razonablemente rápido, pero el equilibrio no es muy favorable. Si el ácido es demasiado concentrado o está demasiado caliente, ocurre la reacción inversa. En la figura 18.7[4] se muestra el equilibrio para la reacción (4) como una graficación de log $(p_{NO}/p^3_{NO_2})$ en la fase gaseosa, contra el porcentaje de HNO_3 en la fase líquida, con la temperatura como un parámetro. En realidad, la reacción de absorción es más complicada que lo indicado en (4), ya que todos, el NO_2, N_2O_3, N_2O_4 y el HNO_2 son absorbidos, y reaccionan para producir HNO_3, pero una tercera parte de estos gases disueltos son luego expelidos como NO, requeriendo reoxidación y reabsorción hasta que la cantidad de NO remanente sea muy pequeña. Éste es un proceso que requiere mucho tiempo.

PROCEDIMIENTOS DE PRODUCCIÓN. Originalmente, el proceso completo de oxidación-absorción-reoxidación-reabsorción, operaba a presión atmosférica. Estas plantas son caras porque el equipo es grande. Las plantas a presión atmosférica no pueden

[4]Theobald, Messungen zum Gleichgewicht Saltpetersauren/Nitrose Gase, *Chem. Ing. Tech.* 40 (15) 763 (1968).

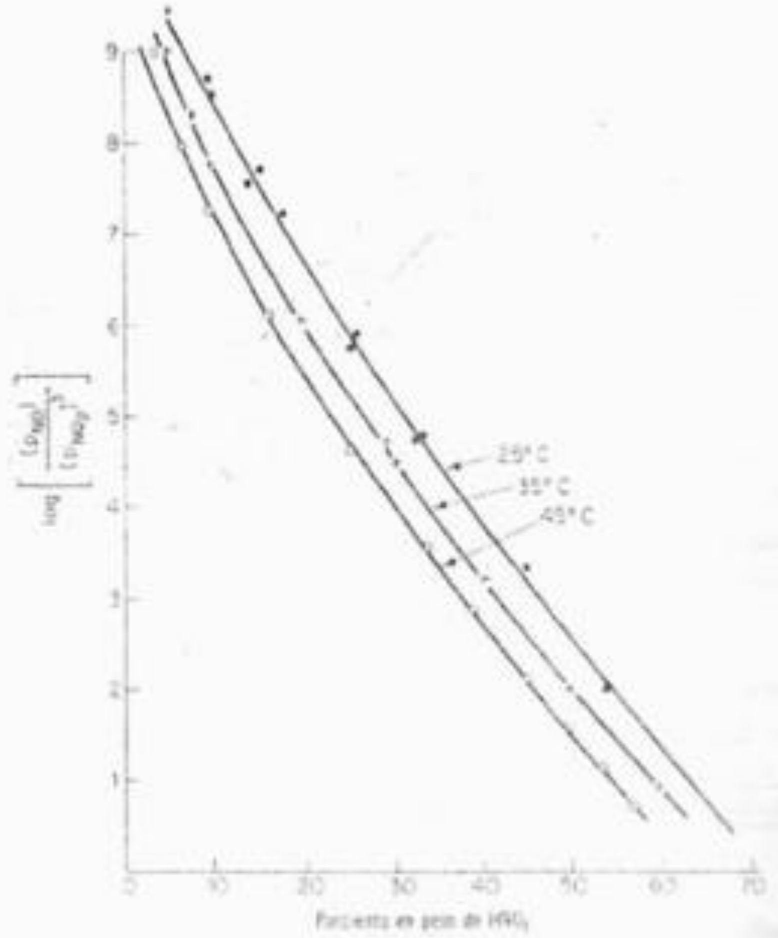


Fig. 18.7. Una constante de equilibrio para la manufactura de ácido nítrico

producir ácido más fuerte que de 50 a 55% de HNO_3. Estas plantas ya no se toman actualmente en consideración.

Hay dos tipos de unidades que dominan la producción: las plantas de una sola presión (conocidas por lo general, como americanas o DuPont) y los sistemas de presión dual (llamados europeos). La planta de una sola presión tiene menor costo de capital y produce más vapor como subproducto; la unidad de presión dual tiene menor costo de catalizador y un rendimiento ligeramente superior. Por lo común, los costos globales son casi exactamente competitivos.[5]

Proceso de una sola presión. El proceso de una sola presión se muestra en el diagrama de flujo de la figura 18.8. Una compresora rotatoria de múltiples etapas, con interenfriadores entre las etapas, es accionada por una turbina de vapor y una turbina de recuperación de energía, la conocida como "expandidor de gas de cola". El interenfriamiento de las etapas se regula para dar una temperatura de salida cercana a 230° a 1 MPa.

El aire de salida se divide, de modo que el 85% vaya al convertidor y 15% a los cambiadores de calor y a la columna de blanqueo. El aire comprimido caliente se mezcla con amoniaco sobrecalentado y se envía al convertidor, que opera a una presión de entre 800 y 950 kPa. La mezcla de aire y amoniaco, que contiene alrededor de 10% de amoniaco, pasa a través de una pila de cerca de 30 capas de una gasa de platino de 80 mallas + rodio al 10%. La combustión es rápida, con una temperatura de salida de 940°C. La conversión a NO es de 94 a 95% y se necesitan alrededor de 62 g de aleación de platino por tonelada métrica de capacidad diaria de ácido. La temperatura del gas y la concentración de amoniaco en el reactor son muy importantes. Por encima de 11.5 a 12% de amoniaco es posible que haya una explosión. El gas de entrada debe estar por lo menos a 205°C y, de preferencia, a 230°C para que la primera capa de gasa se mantenga a la temperatura de reacción, pero ésta no debe exceder 940°C o la pérdida de catalizador sería excesiva. Con 10% de amoniaco, la elevación de la temperatura adiabática es 710°C, restringiendo así la concentración de amoniaco a 10%. La vida del catalizador es de 6 a 10 semanas, en gran parte resultado de la erosión. Esto hace tener una carga de catalizador de aproximadamente 5 dólares por tonelada métrica de HNO_3 de 100% producido. También se están utilizando gránulos (*pellets*) que contienen trióxido de cobalto y que requieren un reemplazo menos frecuente, pero la conversión es un poco más baja.

El gas que sale del convertidor se hace pasar a través de un sobrecalentador de vapor, una caldera de calor de desecho y un precalentador de gas de cola, saliendo a alrededor de 200°C. Luego pasa a un condensador-enfriador que produce HNO_3 de 40 a 45%, como producto que contiene alrededor de 40% del nitrógeno fijado. Tanto el gas enfriado de salida como el ácido nítrico diluido pasan al absorbedor, todavía bajo toda la presión de 980 kPa. El reactor-absorbedor es una unidad de placas de malla o de casquetes de burbujeo, con serpentines enfriadores en cada una de las 20 a 50 charolas. El gas entra por el fondo, el ácido nítrico ya diluido va subiendo por la columna,

[5]Harvin, Leray, and Roudier, "Single Pressure or Dual-Pressure Nitric Acid—An Objective Comparison," AIChE 71st Annual Meeting Preprint, 1978.

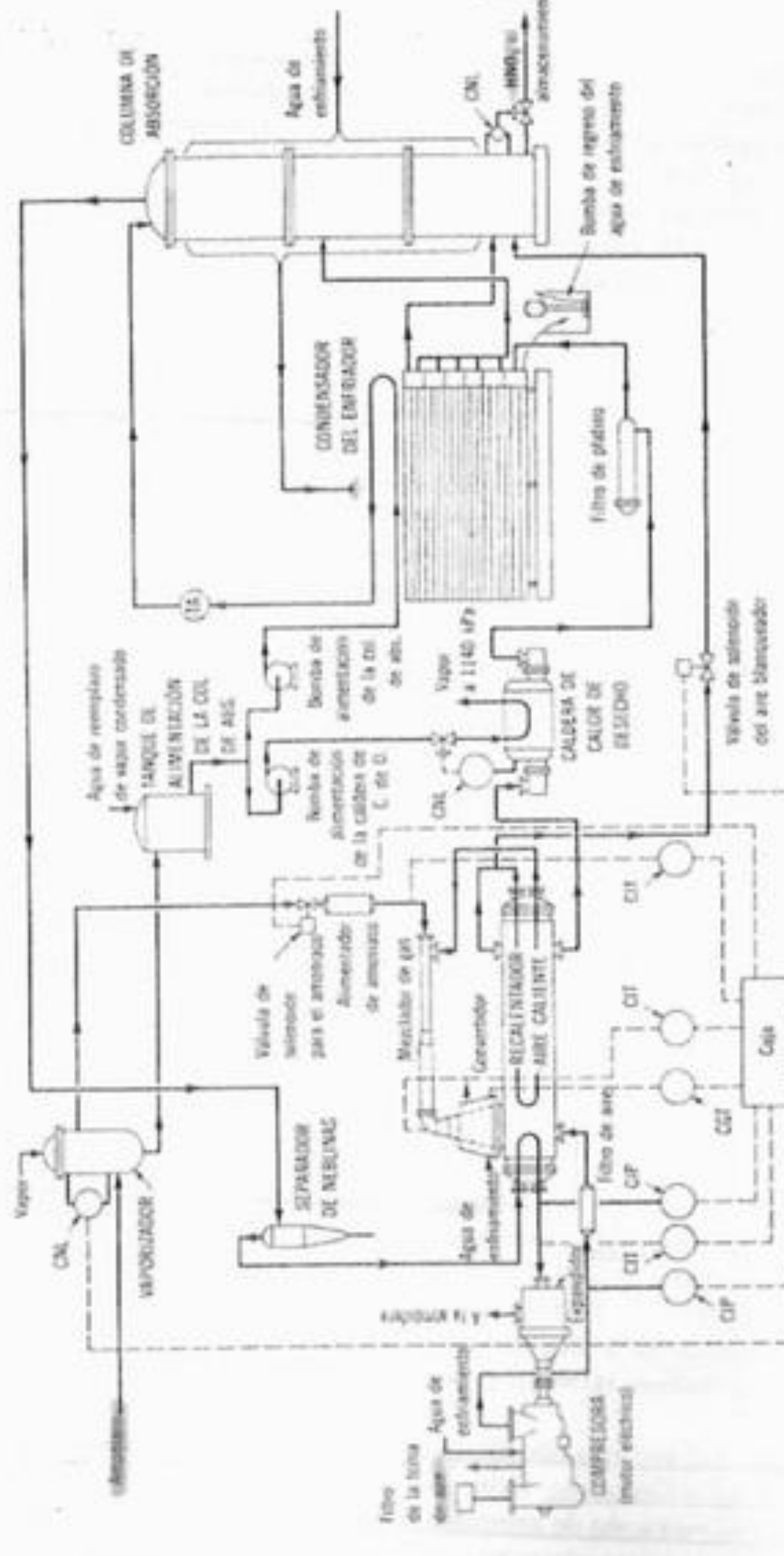


Figura 18.8. Diagrama de flujo para la manufactura de ácido nítrico de 60% a partir de amoniaco: unidad DuPont de alta presión (10 MPa), de 225 t/día, autosuficiente. La turbina expandidora opera con el calor del gas de colas (esencialmente N^2). Un filtro de platino de alta eficiencia colecta el platino valorizado o erosionado y es esencial para una operación económica. CNL, controlador del nivel de líquido; TA, toma de alimentación; CIL, controlador indicador del nivel de líquido; CIP, controlador indicador de la presión; CIT, controlador de la temperatura; CGT, controlador graficador de la temperatura. (*E.A. Ross, Chemical and Industrial Co.*)

con agua fría entrando por la parte superior. La temperatura del gas de salida es cercana a 10°C. Dentro de la columna hay dos puntos difíciles causados por problemas cinéticos. Cerca del fondo, la velocidad de reoxidación del NO desprendido es baja debido a que el ácido fuerte presente impide la absorción rápida del NO_2 causando un desprendimiento lento del NO. Cerca de la parte superior, la concentración de NOX y oxígeno se vuelve tan baja que la fuerza impulsora de la absorción es pequeña.

El ácido que sale del fondo de la columna contiene algo de NOX, en su mayor parte N_2O_4 (incoloro), pero algo es NO_2 rojo. Éste es "blanqueado" haciéndolo pasar a contracorriente, a través de una columna, con el aire primario al 15% (necesario para la oxidación de NO a NO_2) que se extrae de la compresora de aire. En algunas plantas se incluye la sección de blanqueado en el fondo de la columna principal de absorción.

La impureza de cloro presenta un problema único en el absorbedor. Los cloruros no pueden salir por el fondo porque el ácido nítrico fuerte los oxida a cloro, que es barrido hacia arriba de la columna. No puede salir en el gas superior porque aquí el NO los reduce a HCl, que baja por la columna, en fase acuosa. La combinación de HCl y HNO_3 es sumamente corrosiva. Por lo tanto, se debe evitar que los cloruros entren o se debe prever su purgado.

Los problemas de contaminación del aire se crean debido a que resulta muy caro tratar de absorber más del 97 al 98% del NO que sale de la gasa. Las reglamentaciones federales en Estados Unidos sobre contaminación del aire requieren una absorción del 99.8%. Por lo general se emplean tres métodos para cumplir con los requisitos. (1) El gas de la chimenea se recalienta hasta 680°C y se hace reaccionar con gas natural. La reacción de combustión entre el gas natural y el NO aumenta la temperatura del gas y esto incrementa la energía recuperada en el expandidor. (2) El gas de la chimenea recalentado puede tratarse con amoniaco o con hidrógeno (si éste está disponible en alguna planta de amoniaco cercana) en un reactor catalítico, para reducir el NO a N_2. La elevación de temperatura es bastante pequeña. (3) Cierta capacidad adicional de absorción que opere a baja temperatura (p. ej., 5°C) puede aumentar la absorción de manera suficiente para cumplir con los requerimientos. El equipo es muy grande, ya que la fuerza motora para la absorción resulta bastante pequeña.

Proceso de presión dual. En el proceso de presión dual se necesita menos gasto de catalizador porque se utilizan velocidades menores, lechos catalíticos de diámetros mayores con capas de gasa más delgadas (solamente cuatro), y se opera con una presión inferior, de 240 kPa, en el convertidor. Los gases pasan después a través de sistemas de recuperación de calor y se comprimen a 990 kPa para la absorción y el blanqueado. El resto del proceso es similar al de una sola presión.

El sistema de presión dual reduce mucho el costo del catalizador, hasta cerca de 1.50 dólares por tonelada métrica de HNO_3 al 100% producido. Requiere alrededor de 2% menos energía, pero se recupera como 5% menos de energía y se produce menos vapor como subproducto, comparado con el sistema de una sola presión. El peso de catalizador por unidad diaria de producción es más o menos el mismo para ambos procesos.

Los dos procesos dan, en forma muy eficiente, un producto de la misma calidad y producen gases efluentes dentro de los mismos límites de potencial contaminante.

NITRATO DE SODIO

El nitrato de sodio se emplea tanto en fertilizantes como en la industria: en fundente productos pirotécnicos, limpiado ácido de metales, mezclas de tratamientos térmico aditivo para tabaco. En las tierras altas de Chile hay grandes depósitos naturales unos 8 a 65 km de ancho y de 0.3 a 1.2 m de espesor, bajo una sobrecarga poco profu da. Por simple lixiviación a contracorriente y una cristalización se obtiene un produc de buena calidad. Durante años, estos depósitos dominaron el abastecimiento mu dial de nitrógeno fijo. Gran parte del yodo mundial se obtiene como subproducto de producción de $NaNO_3$. Con la baja en los precios del amoniaco, las reacciones ent la sal o el carbonato de sodio con ácido nítrico cubren las necesidades usuales a preci moderados. Algunas plantas responden de manera más favorable al $NaNO_3$ que a l fuentes competidoras de nitrógeno.

NITRATO DE POTASIO

El nitrato de potasio se manufactura de dos maneras: (1) por reacción entre el áci nítrico y el cloruro de potasio, con cloro como subproducto, y (2) por reacción entre nitrato de sodio y el cloruro de potasio, cristalizando la sal. Es un fertilizante excelen con dos compuestos fertilizantes útiles 13% de N, y 44% de K_2O. Entre otros usos e tán los explosivos, los productos cerámicos y sales para tratamientos térmicos.

CIANAMIDA

En el pasado la cianamida fue un fertilizante agrícola útil; después, su importanci principal provino de su derivado diciandiamida. Hoy su empleo ha disminuido cons derablemente, al grado de que sólo subsiste una pequeña planta. Su producción tien un interés histórico considerable porque al final de la Primera Guerra Mundial s construyó una gran planta para producirla, pero ésta nunca tuvo éxito desde el punt de vista comercial. En las primeras ediciones de este libro se dan detalles sobre su pro ducción.

REFERENCIAS SELECTAS

Ammonia Plant Safety and Related Facilities (yearly), vol. 23, AIChE, New York, 1981.

Appl, P.: A Brief History of Ammonia Production from Early Days to the Present, *Nitrogen* Mar./Apr 1976.

Bogart, M. J. P.: Save Energy in Ammonia Plants, *Hydrocarbon Process.* 57 (4) 145 (1978).

Brykowski, F. J. (ed.): *Ammonia and Synthesis Gas*, Noyes, Park Ridge, N.J., 1981.

Graeve, H. W.: High Pressure Steam Equipment for a Low-Energy Ammonia Plant, *Chem. Eng. Prog* 77 (10) 54 (1981).

Hellmer, L.: Strong-Nitric-Acid Process Features Low Utility Costs, *Chem. Eng.* 82 (26) 95 (1975).

Maclean, D. L., C. E. Prince, and Y. C. Chae: Energy-Saving Modifications in Ammonia Plants, *Chem. Eng. Prog.* 76 (3) 98 (1980).

Slack, A. V. and G. R. James (eds.): *Ammonia*, parts I, II, III, and IV, Marcel Decker, New York, 1973–1979.
Strelzoff, S.: *Technology and Manufacture of Ammonia*, Wiley-Interscience, New York, 1981.
Techniques for Producing Concentrated Nitric Acid—A Review of Existing Practices, *Nitrogen*, Jan./Feb., 1981.
Varicini, C. A. and D. J. Borgars: *Synthesis of Ammonia*, CRC.
Zardi, U., E. Comandini, and C. Gallazzi: "A Novel Reactor Design for Ammonia and Methanol Synthesis," 4th Int'l. Conference on Fertilizer Technology, London, 1981.

Capítulo **19**

Azufre y ácido sulfúrico

FACULT... CIENCIAS QUIMICAS
BI... ECA
C... ...TARIA

El azufre es uno de los materiales más importantes y básicos en la industria de los procesos químicos. En la naturaleza existe en estado libre, y combinado en minerales como la pirita (FeS_2), la esfalerita (ZnS) y la calcopirita ($CuFeS_2$). También es un constituyente importante del petróleo y del gas natural (como H_2S). La mayor aplicación del azufre es en la producción del ácido sulfúrico.[1]

HISTORIA. El azufre tiene una historia tan antigua como la de cualquier otro producto químico y ha evolucionado desde el místico color amarillo de los alquimistas hasta el de las sustancias más útiles en la civilización moderna. Se quemaba en los primeros ritos paganos para alejar a los espíritus malignos, y entonces los vahos se utilizaban como blanqueador para telas y paja. Durante muchos años, una compañía francesa mantuvo el monopolio del azufre al controlar la producción de Sicilia. Debido en parte a los altos precios monopólicos y también a la abundancia de las piritas, el azufre elemental se empleaba poco en Estados Unidos antes de 1914.

Aunque se descubrió azufre en la región estadounidense del Golfo de México en 1869, éste era difícil de extraer debido a que lo cubrían lechos de arenas movedizas. Antes de 1914, Estados Unidos fabricaba la mayor parte de su ácido sulfúrico a partir de piritas importadas y locales y de dióxido de azufre, subproducto de las fundiciones de cobre y de zinc. La extracción de azufre en Texas y en Louisiana, por medio del proceso Frasch, comenzó a incrementarse alrededor de 1914, y lo hizo en un grado tal que cubrió la mayor parte de las demandas del país y entró a los mercados mundiales. En años recientes, una fuente importante de azufre elemental ha sido el H_2S, que es un subproducto de la desulfuración del gas natural amargo (que contiene azufre) y del petróleo crudo amargo. Canadá, Francia y Estados Unidos son los mayores productores de azufre recuperado.

En 1980, la producción mundial de azufre en todas sus formas alcanzó 54.6 × 10 t,[1a] de las cuales 26.1% se obtuvo mediante el proceso Frasch, 32.2% fue la recu-

[1]Duecker and West, *Manufacture of Sulfuric Acid*, ACS Monograph No. 144, Reinhold, New York, 1959 (muchas referencias sobre azufre y ácido sulfúrico); *Sulfur and SO_2 Developments*, Chemical Engineering Progress Technical Manual, 1971.

[1a]t = 1000 kg.

peración, 5.5% de otras fuentes elementales y 36.2% se obtuvieron de fuentes no elementales, como las piritas y los gases de fundiciones.

USOS Y ECONOMÍA. En Estados Unidos se produjeron 13×10^6 t de azufre elemental en 1981. De éste, 48.8% se obtuvo por el proceso Frasch del agua caliente, 17.7% de refinerías de petróleo, y 15.4% por desulfuración del gas natural. Las importaciones netas fueron de 1.13×10^6 t. Se predice que la producción Frasch, que en 1982 representaba 53% del abastecimiento de Estados Unidos, caerá hasta el 29% hacia 1990 a medida que siga aumentando el azufre recuperado. Entre otras fuentes que se espera tengan importancia a futuro están el petróleo de esquistos, la gasificación del carbón, los proyectos de combustible sintético y el yeso[2] (o la anhidrita). Las reservas mundiales de azufre pasan de 26×10^6 t, con la posibilidad de que Arabia Saudita, Polonia e Irak incrementen la producción a medida que se abran nuevas fuentes de azufre en esos lugares.

Más del 90% del azufre utilizado se convierte en ácido sulfúrico, pero otras industrias lo emplean mucho. Entre estos usos están la producción de pulpa de madera, disulfuro de carbono, insecticidas, fungicidas, agentes blanqueadores, hule vulcanizado, detergentes, productos farmacéuticos y colorantes. Entre otros nuevos usos que están en estudio se encuentran: (*a*) el de diluyente para asfalto de pavimentación, (*b*) en concretos y morteros de azufre, (*c*) en tratamiento de plantas y de suelos, (*d*) en baterías metálicas de azufre-álcali, y (*e*) en aislantes de azufre como espumas.[3]

EXTRACCIÓN Y PRODUCCIÓN DE AZUFRE

Antes del desarrollo del proceso Frasch los minerales de azufre elemental se explotaban manualmente. El azufre se concentraba al quemar el mineral en pilas hasta fundirlo; el azufre se licuaba y se ponía en moldes. El desarrollo del proceso Frasch hizo que este método se volviera imposible por su elevado costo. Los depósitos de azufre nativo se extraen mecánicamente en los países socialistas, y en menor grado en otros países. El azufre comercial se produce por calentamiento en autoclaves; se extrae en forma líquida y así se moldea en grandes bloques, de los que después se recupera como sólido. Una parte se convierte en flor de azufre por destilación (sublimación).

Los minerales (de depósitos volcánicos y de otros similares) sin tratamiento pueden tostarse (quemarse) para obtener el gas dióxido de azufre, que se emplea para producir ácido sulfúrico y para otros propósitos. También se produce azufre elemental separando el ácido sulfhídrico del gas natural o de los gases de refinería con absorbentes como las mono y las dietanolaminas. El ácido sulfhídrico se convierte después en azufre elemental por el proceso de Claus y por el proceso de Claus modificado. Este proceso se escribe en la parte correspondiente al azufre proveniente de gases combustibles.

[2]Higson, $CaSO_4$ as a Raw Material for Chemical Manufacture, *Chem. Eng. News* 29 (43) 4469 (1951); Hill, Schonand, and Zergiebal, *Ind. Eng. Chem.* 49 (8) 1204 (1957).

[3]Davis, Sulfur: New Uses Needed, *Chem. Eng.* 79 (17) 30 (1972).

PROCESO FRASCH. La mayor cantidad de todo el azufre elemental del mundo se ha obtenido por el proceso Frasch a partir de las piedras calizas porosas que lo contienen, de las rocas de cubierta de los domos salinos de Texas, Louisiana y México. Ya desde fines de la década de 1890, Herman Frasch desarrolló su ingenioso método,[1] que consiste en fundir el azufre bajo tierra o bajo el mar, y luego bombearlo hasta la superficie. Se utiliza equipo común de los pozos petroleros para hacer las perforaciones hasta el fondo de los estratos cargados de azufre, a una profundidad entre 150 y 750 m bajo tierra. Se introduce un juego de tres tubos concéntricos, cuyos diámetros varían entre 3 y 20 cm, a través del estrato que contiene el azufre y se mantiene en la porción superior de la anhidrita estéril, como se muestra en la figura 19.1. Se pasa un tubo de 10 cm a través del de 20 cm, de modo que quede un espacio anular entre los dos, extendiéndolo casi hasta el fondo de la roca cargada de azufre, y se le apoya en un collar que sella el espacio anular entre los tubos de 20 y 10 cm. Un tubo para aire, de 3 cm de diámetro, dentro de los otros, llega hasta una profundidad ligeramente por encima del collar mencionado. El tubo de 20 cm se perfora en dos niveles diferentes, uno encima y otro debajo del collar anular. El conjunto superior de perforaciones permite que escape el agua caliente, y el azufre fundido entra al sistema a través de las perforaciones inferiores.

[1]Sulfur Mining at Newgulf, *Chem. Eng.* 48 (3) 104 (1941); Haynes, *The Stone that Burns*, Van Nostrand, New York, 1970.

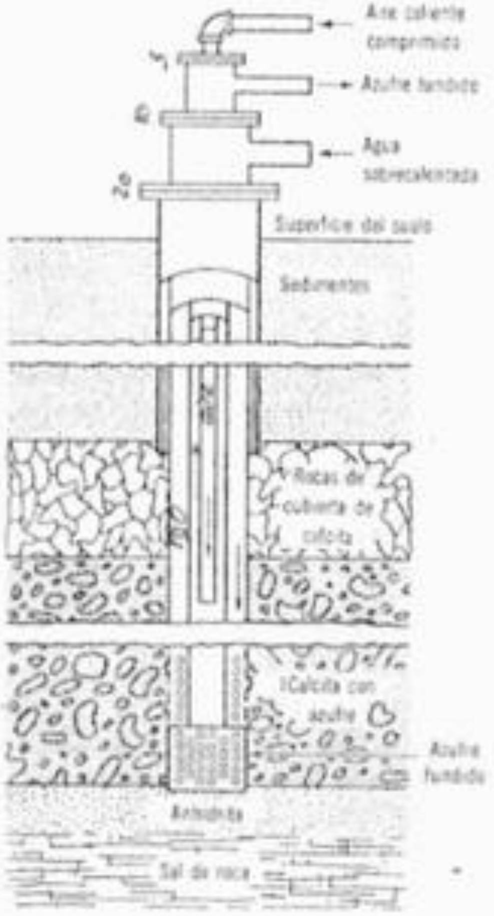


Fig. 19.1. Diagrama esquemático del proceso Frasch para la extracción de azufre. (*McGraw-Hill Encyclopedia of Science and Technology.*)

Para la operación del pozo, se pasa agua caliente a más o menos 160°C hacia abajo del espacio anular, entre los tubos de 20 y 10 cm. Se descarga a través de las perforaciones dentro de la formación porosa cerca del pie del pozo. La roca cargada de azufre que está alrededor del pozo, a través de la cual circula el agua, es llevada a una temperatura por encima del punto de fusión del azufre, de alrededor de 115°C. El azufre fundido, por ser más pesado que el agua, se hunde y forma una piscina alrededor de la base del pozo, en donde entra a través de las perforaciones inferiores y se eleva por el espacio que hay entre los tubos de 10 y 3 cm. La altura hasta la que se hace subir el azufre por medio de la presión del agua caliente es como la mitad de la altura hasta la superficie. Se hace entrar aire comprimido hacia abajo del tubo de 3 cm para aerear y reducir la densidad del azufre líquido para que pueda subir a la superficie. El volumen de aire comprimido se regula de modo que la tasa de producción sea igual a la velocidad de fusión del azufre, para no agotar la piscina de azufre, lo que causaría que el pozo produjera agua. El agua debe retirarse de la formación a una velocidad aproximadamente igual a aquella a la que se inyecta para evitar que se acumule presión hasta un punto en que se haría imposible seguir inyectando. Por lo general se perforan pozos de sangrado para extraer el agua de la formación, en los costados más profundos del domo, a fin de retirar el agua fría, más pesada, que se acumula ahí. Las capacidades de calentamiento de agua en las plantas de energía existentes son hasta de 38 000 t/día. La cantidad de agua requerida para producir 1 t de azufre depende de la riqueza del depósito y de otros factores. Los requerimientos pueden ir desde 4 hasta 50 t por tonelada métrica de azufre extraído.

En la superficie, el azufre líquido se transporta por tuberías calentadas con vapor hasta un separador donde se elimina el aire. El azufre puede solidificarse en grandes tinas de almacenamiento o mantenerse líquido en tanques de almacenamiento calentados con vapor. Más del 95% de todo el azufre de Estados Unidos es embarcado como líquido en carros-tanque o camiones-tanque aislados, o en barcazas o barcos calentados. Esto reduce los costos de flete y proporciona al comprador un azufre más puro.

AZUFRE DE GASES COMBUSTIBLES. Cada vez se extrae más ácido sulfhídrico[5] durante la purificación del gas natural amargo, del gas amargo de horno de coque y del gas de las refinerías de petróleo, al disolverlo en soluciones de carbonato de potasio o de etanolamina, seguido de un calentamiento para regenerarlos (véase Cap. 6). El ácido sulfhídrico producido así se quema para obtener dióxido de azufre para el ácido sulfúrico. Sin embargo, la mayor parte se convierte en azufre elemental por medio de varias modificaciones del proceso original de Claus, para el cual se tienen las reacciones:

$$H_2S(g) + \frac{3}{2}O_2(g) \rightarrow SO_2(g) + H_2O(g) \qquad \Delta H = -518.8 \text{ kJ} \qquad (1)$$

$$SO_2(g) + 2H_2S(g) \xrightarrow{Fe_2O_3} 3S(l) + H_2O(g) \qquad \Delta H = -142.8 \text{ kJ} \qquad (2)$$

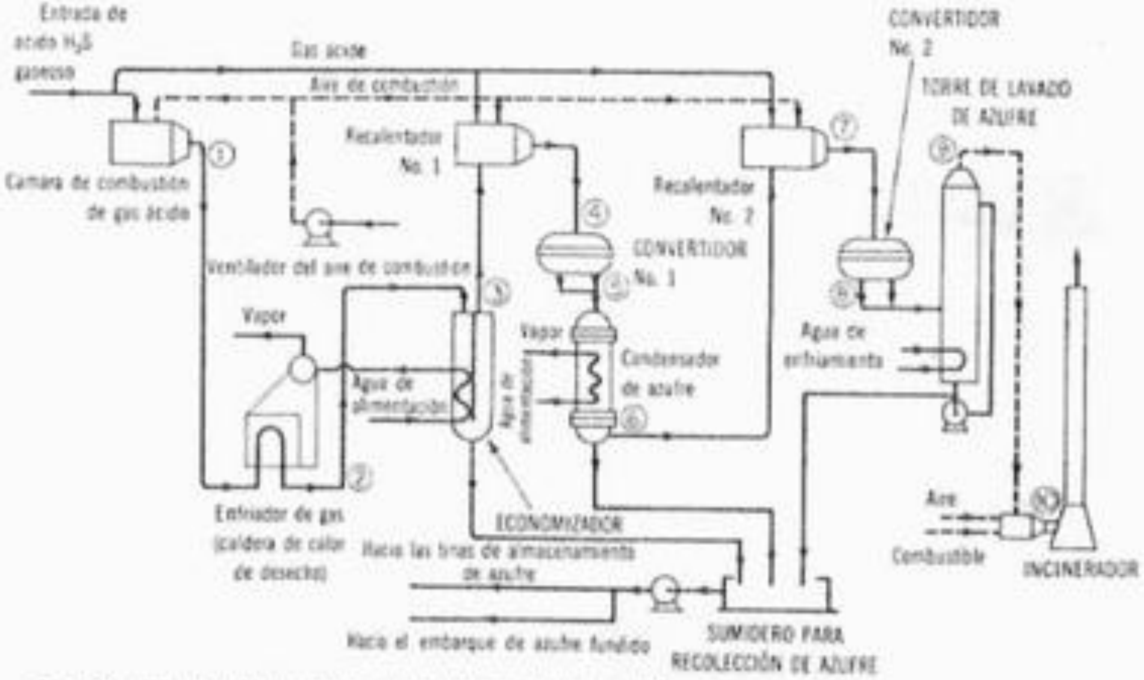
[5]Brennan, Amine Treating of Sour Gas: Good Riddance to H_2S, *Chem. Eng.* **69** (22) 94 (1962); Heppenstall and Lowrison, The Manufacture of Sulfuric Acid, *Trans. Inst. Chem. Eng.* **31** 389 (1953); Sulfur from H_2S, *Chem. Eng.* **59** (10) 210 (1952); Duecker and West, op. cit. chaps. 4, 5, and 9; Estep, McBride, and West, *Advances in Petroleum Chemistry and Refining*, vol. VI, chap. 7, Interscience, New York, 1962.

Este proceso se muestra en el diagrama de flujo de la figura 19.2. Los reglamentos sobre la contaminación del aire obligan a que las plantas nuevas alcancen una conversión de más del 98%, y en la provincia de Alberta, en Canadá, se está pidiendo una conversión de 99.5%.[6] Para cumplir con estas nuevas normas sobre emisiones contaminantes se han desarrollado algunos procesos para eliminar el azufre residual de los gases de escape de las plantas de recuperación.[7] En la figura 19.2 se muestra un proceso utilizado para tratar los gases de escape. Aproximadamente la mitad de la producción mundial de azufre elemental se hace por tratamiento de gas.

Otras fuentes potenciales o existentes de azufre incluyen los gases de hornos de coque y los petróleos sintéticos crudos de arenas de alquitrán o el petróleo de esquistos.

[6]Rowland, *Oil Week*, Oct. 23, 1974, p. 9.

[7]Aquitane Cleans Claus Tail Gas with Sulfreen Unit, *Oil Gas J.* **70** (26) 85 (1972); Davis, Add-on Process Stems H_2S, *Chem. Eng.* **79** (11) 66 (1972); Barry, Reduce Claus Sulfur Emission, *Hydrocarbon Process.* **51** (4) 102 (1972); Chalmers, Citrate Process Ideal for Claus Tailgas Cleanup, *Hydrocarbon Process.* **53** (4) 75 (1974); Ludberg, "Removal of Hydrogen Sulfide from Coke Oven Gas by the Stretford Process," paper presented at the 64th annual meeting of the Air Pollution Control Association, Atlantic City, N.J., 1971.



La alimentación de gas ácido (191 000 m std/día, 38°C) está compuesta por un 75.1% de H_2S, 24.7% de CO_2, y 0.2% de hidrocarburos. *(Monsanto Enviro-Chem.)*

Localización	Temperatura, °C	Localización	Temperatura, °C
1	1049	6	166
2	379	7	208
3	149	8	224
4	258	9	133
5	332	10	538

Fig. 19.2. Unidad de recuperación de azufre tipo Claus de la planta Okotoks.

Hay plantas de arenas de alquitrán y de petróleo de esquistos en Canadá y en Brasil.[8] En la actualidad se recupera muy poco azufre del carbón, pero los esfuerzos para disminuir las emisiones de dióxido de azufre desarrollando combustibles limpios a partir del carbón podrían producir cantidades significativas en el futuro. La tecnología de limpieza del carbón puede extraer alrededor de la mitad del azufre en el carbón, pero el azufre orgánico sólo puede obtenerse por procesos de gasificación, licuefacción e hidrogenación. Varios de estos procesos se encuentran en diferentes etapas de desarrollo.[9] Cuando deben quemarse combustibles que contienen azufre, los óxidos deben ser eliminados por métodos de limpieza de los gases de la chimenea o por nuevas técnicas de combustión diseñadas para obtener azufre.[10]

AZUFRE DE OTRAS FUENTES Debido a lo estricto de las reglamentaciones sobre contaminación del aire, se están instalando plantas de ácido sulfúrico para extraer y utilizar el SO_2 en los gases resultantes de la tostación de minerales de azufre, fundición de minerales y quema de ácido gastado o lodo ácido de las refinerías de petróleo. El dióxido de azufre líquido es, ocasionalmente, el producto preferido proveniente de estas fuentes. Las funciones convencionales de cobre tienen capacidad limitada para recuperar el azufre debido a que ciertas porciones del gas de salida tienen concentraciones de dióxido de azufre demasiado bajas para producir ácido sulfúrico en forma económica. Los hornos eléctricos y las fundiciones instantáneas producen más dióxido de azufre concentrado, adecuado para la recuperación de azufre elemental o de ácido sulfúrico.[11]

Entre los diferentes procesos para la recuperación de azufre elemental de los minerales de pirita están el proceso de fundición instantánea Outokumpu, el proceso Orkla y el proceso Noranda. Sólo el proceso Outokumpu se emplea todavía comercialmente. El fundidor instantáneo Outokumpu, así como los fundidores continuos Mitsubishi y Noranda, se emplean también para la fundición continua de minerales de cobre y para la producción de gases de dióxido de azufre de gran fuerza para la producción de ácido sulfúrico.

En la actualidad, los minerales de pirita y de sulfuro de zinc se tuestan usualmente en tostadores de lechos fluidizados[12] aunque todavía existen unos pocos tostadores instantáneos y de hogar múltiple. Los lodos ácidos de la refinación del petróleo se están

[8]Pattison, Oil Begins to Flow from Canadian Tar Sands, *Chem. Eng.* **74** (24) 66 (1967); Franco, Brazil Tries New Shale Oil Process, *Oil Gas J.* **70** (37) 105 (1972).

[9]Chopey, Taking Coal's Sulfur Out, *Chem. Eng.* **79** (16) 86 (1972); *Environ. Sci. Technol.* **8** (6) 510 (1974).

[10]Slack, *Sulfur Dioxide Removal From Waste Gases*, Noyes, Park Ridge, N.J., 1971; ER&E Sets Pilot Plant to Burn High-Sulfur Coal with Low SO_2 Discharge, *Oil Gas J.* **70** (47) 83 (1972).

[11]Semrau, Sulfur Oxides Control and Metallurgical Technology, *J. Met.* **23** (3) 41 (1971); White, SO_2 Laws Force U.S. Copper Smelters into Industrial Russian Roulette, *Eng. Min. J.* **172** (7) 61 (1971).

[12]Fluidized Bed Technique Pays Off in New Sulfuric Acid Plant, *Chem. Eng.* **62** (8) 288 (1955); Guccione, From Pyrite: Iron Ore and Sulfur, *Chem. Eng.* **73** (4) 122 (1966); Hester, Johannsen, and Danz, Fluidized Bed Roasting Ovens, *Ind. Eng. Chem.* **50** 1500 (1958).

regenerando con éxito[13] para producir ácido sulfúrico limpio reciclado. La recuperación del azufre de los gases de chimeneas en las estaciones generadoras de energía no se ha materializado, excepto por unas cuantas instalaciones pequeñas. Las plantas de energía, cuando tienen que tratar sus chimeneas, por lo general tratan los gases con soluciones alcalinas de cal o de sodio y descartan el residuo, que suele ser sulfato y/o sulfito de calcio.

El azufre derivado de la tostación de piritas y de los gases de salida de las fundiciones se elevaron a casi 20×10^6 t a nivel mundial en 1980.

ÁCIDO SULFÚRICO

Resulta difícil creer que un producto químico tan reactivo como el ácido sulfúrico es, al mismo tiempo, uno de los productos técnicos que más se utilizan y uno de los más importantes. Es el agente para la formación de sulfatos y para la sulfonación, pero se emplea con más frecuencia porque es un ácido inorgánico bastante fuerte y barato. Se utiliza en muchas industrias, aunque no es frecuente que aparezca en los productos terminados. Se emplea en la producción de fertilizantes, cueros y hojalata, en la refinación del petróleo y en el teñido de telas.

HISTORIA.[14] El origen del primer ácido sulfúrico se desconoce, pero se le menciona ya desde el siglo X. Su preparación, quemando azufre con salitre, la describió por primera vez Valentinus en el siglo XV. en 1746, Roebuck de Birmingham, Inglaterra, introdujo el proceso de las cámaras de plomo. Este interesante, pero ahora obsoleto proceso, se describe con detalle en la tercera edición de este libro y en otros lados.[15]

El proceso de contacto fue descubierto por vez primera en 1831 por Phillips, un inglés, cuya patente incluía las características esenciales del proceso de contacto moderno, en particular el paso de una mezcla de dióxido de azufre y aire sobre un catalizador, seguido por la absorción del trióxido de azufre en ácido sulfúrico del 98.5 al 99%. El invento de Phillips no constituyó un éxito comercial durante más de 40 años, probablemente porque (1) faltaba demanda para un ácido fuerte, (2) había un conocimiento inadecuado de las reacciones catalíticas de los gases y (3) el progreso de la tecnología química era lento. El desarrollo de la industria de los colorantes dio como resultado una demanda creciente de ácidos concentrados para la manufactura de la alizarina y de otros materiales orgánicos colorantes. En 1889 se demostró que un exceso de oxígeno en la mezcla gaseosa para el proceso de contacto era ventajoso, que ha sido mejorado en todos los detalles y actualmente es uno de los procesos industriales continuos de bajo costo.

[13]Sander and Daradimos, Regenerating Spent Acid, *Chem. Eng. Prog.* **74** (9) 57 (1978); Duecker and West, op. cit., chap. 18.

[14]Duecker and West, op. cit., Fairlie, *Manufacture of Sulfuric Acid*, Reinhold, New York, 1936. Both are standard reference books with bibliographies and sketches.

[15]Faith, Keyes, and Clark, *Industrial Chemicals*, 4th ed., Wiley-Interscience, New York, 1975; Fairlie, op. cit.

controlado automáticamente[16] (véase Fig. 19.4). Todas las plantas nuevas de ácido sulfúrico utilizan el proceso de contacto. Una de las desventajas que hicieron desaparecer el proceso de las cámaras es que puede producir ácido de una fuerza de sólo 78%. La concentración es costosa, por lo que en 1980 sólo quedaba una planta de cámaras en operación en Estados Unidos.

PROPIEDADES DEL ÁCIDO SULFÚRICO. Se trata de un ácio dibásico fuerte. Además, también es un agente oxidante y deshidratante, en particular respecto a los compuestos orgánicos. Su acción deshidratante tiene importancia para absorber el agua en conversiones orgánicas como la nitración, la sulfonación y la esterificación, y asegurar así altos rendimientos.

Las soluciones de ácido sulfúrico pueden concentrarse en forma económica hasta alrededor de 93% en peso de H_2SO_4. Se pueden hacer ácidos más fuertes disolviendo trióxido de azufre en ácido de 98 a 99%. El ácido sulfúrico forma muchos hidratos con puntos de fusión bastante definidos, como se muestra en la tabla 19.1. Las irregularidades en la relación entre las fuerzas de los ácidos sulfúricos y las gravedades específicas correspondientes y los puntos de congelamiento se deben a estos hidratos.

El ácido sulfúrico se vende mucho en forma de varias soluciones de H_2SO_4 en agua, o de SO_3 en H_2SO_4. Estos últimos, llamados *óleums*, se comercializan con base en el porcentaje de SO_3 presente: un *óleum* al 20% significa que, en 100 kg, hay 20 kg de SO_3 y 80 kg de H_2SO_4. Este *óleum* al 20%, si se diluyera con agua para hacer ácido al 100% (monohidratado), daría 104.5 kg de peso total. Antes, cuando gran parte del ácido se obtenía por el proceso de las cámaras, las soluciones de ácido sulfúrico en agua se vendían de acuerdo con su gravedad específica o de sus grados Baumé (Bé°). En la tabla 19.2 aparecen los ácidos sulfúricos estándar comerciales. Para el ácido sulfúrico la temperatura a la que se refiere la gravedad específica, o grados Baumé, es de 15°C. La gravedad específica del ácido sulfúrico aumenta gradualmente hasta 1.844 a 15°C para el ácido de 97%, después de lo cual disminuye hasta 1.839 a 15°C para el ácido de 100%. En consecuencia, en este intervalo superior, por ejemplo, por encima de 95%, las fuerzas deben determinarse por otros medios que no sean la densidad. Sin embargo, para algunos de los *óleums* en el intervalo medio la densidad se vuelve útil otra vez. La conductancia eléctrica, el índice de refracción y la transmitancia sónica se están empleando para medir continuamente la fuerza del ácido en las plantas modernas.

[16]Para un listado de las plantas de ácido sulfúrico en Estados Unidos, véase *Chem. Mark. Rep. May 7, 1979*.

Tabla 19.1 Hidratos del ácido sulfúrico

	Fórmula	Punto de fusión, °C	Gravedad específica
Ácido sulfúrico, fumante,	$H_2S_2O_7$	35	$1.9^{20°}$
de 100%	H_2SO_4	10.37	$1.834^{15°/4}$
Monohidrato	$H_2SO_4 \cdot H_2O$	8.48	$1.842^{15°/4}$
Dihidrato	$H_2SO_4 \cdot 2H_2O$	−38.57	$1.650^{0°/4}$

FUENTE: Rubin and Giauque, The Heat Capacities and Entropies of Sulfuric Acid and Its Mono- and Dihydrates from 15 to 300 K. *J. Am. Chem. Soc.* 74 800 (1952).

Tabla 19.2 Fuerzas comerciales del ácido sulfúrico

	Grados Bé, a 15.6°C	Gravedad específica, a 15.6°C	Ácido sulfúrico, %
Ácido para baterías	29.0	1.250	33.33
Ácido de cámaras, ácido para fertilizantes, ácido de 50°	50	1.526	62.18
Ácido Glover o de torre, ácido de 60°	60	1.706	77.67
Aceite de vitriolo (AV), ácido concentrado, ácido de 66°	66	1.835	93.19
Ácido de 98%		1.841	98.0
H_2SO_4 de 100%		1.835	100.0
Óleum de 20%,* ácido de 104.55%		1.915	104.5
Óleum de 40%, ácido de 109%		1.983	109.0
Óleum de 66%		1.992	114.6

*Para los *óleums*, el porcentaje significa SO_3 libre.

FUENTE: Duecker and West, *Manufacture of Sulfuric Acid*, ACS Monograph 144, Reinhold, New York, 1959, pp. 2 and 411 (modified).

Como el ácido de las plantas de contacto ha desplazado al de las plantas de cámaras, el porcentaje de H_2SO_4 se especifica ahora en forma normal. El ácido que contiene 93.19% de H_2SO_4 (66° Bé) es el ácido comercial normal en Estados Unidos. El transporte de este ácido es barato porque tiene poca agua y puede almacenarse y embarcarse en tanques y recipientes de acero. Su punto de congelación (−7°C) es más bajo que el del ácido de 96%. En Europa se emplea normalmente un ácido algo más fuerte (con alrededor de 95% de H_2SO_4). Se embarcan cantidades menores de ácido de 98% y de *óleum*. El ácido con fuerza del 93% de H_2SO_4 es completamente adecuado para la manufactura de fertilizantes, que es para lo que más se emplea el ácido sulfúrico.

Las fuerzas normales de los *óleums* comerciales pertenecen a tres categorías, expresadas como porcentaje de trióxido de azufre libre: 10 a 35%, 40% y 60 a 65%. El punto de congelación del *óleum* de 35% es de más o menos 29°C, y el del *óleum* de 40%, de cerca de 34°C; en consecuencia, a veces se añaden pequeñas cantidades de ácido nítrico (cuando es tolerable) a los ácidos de estos grados para inhibir la congelación de los embarques durante el invierno.

USO Y PRODUCCIÓN. La producción de fertilizantes, como se muestra en la tabla 19.3, es el mayor uso del ácido sulfúrico. Cuando el superfosfato era el fertilizante usual de fosfato, las plantas de ácido sulfúrico por el proceso de las cámaras y las plantas de superfosfatos se construían y operaban en el mismo sitio. Se trataba de pequeñas plantas localizadas cerca de zonas agrícolas.

Actualmente se requieren fertilizantes más concentrados, a fin de reducir los costos de transporte y de aplicación. Las plantas de fosfato triple representan mayor capital que las plantas comunes de superfosfatos. Se construyen a una escala mucho mayor y, como las plantas precedentes para superfosfatos, operan en los mismos lugares que las plantas de contacto. El ácido producido tiene una fuerza de 93.2% de H_2SO_4. Se diluye, como parte de la puede almacenarse con seguridad en tanques de acero. Se diluye, como parte de las instalaciones de producción del fosfato, si se desea una fuerza menor.

Tabla 19.3 Principales mercados para el ácido sulfúrico en Estados Unidos (millones de toneladas métricas de H_2SO_4 y porcentajes)

	1979	%	1980	%
Fertilizantes de fosfato	23.2	60.9	26.0	64.5
Refinerías de petróleo	2.4	6.3	2.6	6.5
Productos químicos	2.3	6.0	2.0	5.0
Procesamiento de minerales	2.5	6.6	2.0	5.0
Productos de pulpa y papel	0.8	2.1	0.7	1.7
Pinturas y pigmentos	0.6	1.6	0.7	1.7
Fertilizantes nitrogenados	0.5	1.3	0.7	1.7
Limpiado del acero	0.9	2.4	0.3	0.7
Todos los demás	4.9	12.8	5.3	15.2
Total	38.1	100.0	40.3	100.0

FUENTE: *End Uses of Sulfur and Sulfuric Acid in 1980*, Mineral Industry Surveys, U. S. Bureau of Mines, May 27, 1981.

Cuando el ácido provenía de las plantas de cámaras, había varios grados diferentes, cada uno con un uso particular. Los grados entre 53 y 56°Bé, se empleaban en la producción de superfosfatos, así que las plantas de cámaras podían abastecer este ácido sin una concentración costosa. El ácido para baterías es todavía más diluido. El grado 60°Bé se empleaba en la manufactura de sulfatos de amonio, cobre (piedra azul), aluminio (alambres), magnesio (sales de Epsom), zinc, hierro (caparrosa verde), etc., y ácidos orgánicos como el cítrico, oxálico, acético y tartárico, y para la limpieza ácida del hierro y del acero antes del galvanizado y del estañado, de la refinación y producción de metales pesados, de la electrodeposición, y de la preparación de azúcar, almidón y jarabe. El ácido sulfúrico fuerte, de 93 a 99%, se utiliza en la purificación de productos del petróleo, la preparación de dióxido de titanio, la alquilación del isobutano, la manufactura de muchos productos químicos de nitrógeno, la síntesis del fenol, la recuperación de ácidos grasos en la manufactura de jabones y la manufactura de ácido fosfórico y de superfosfato triple. Los *óleums* se necesitan para la manufactura del petróleo, nitrocelulosa, nitroglicerna, TNT y colorantes, así como para reforzar algunos ácidos más débiles. Existen muchos otros empleos: de hecho, muy pocos productos químicos se fabrican sin utilizar ácido sulfúrico.

La capacidad de producción de ácido sulfúrico en los países de libre empresa, en 1979 y 1980 se muestra en la tabla 19.4. En ella puede verse que la capacidad instalada en 1980 fue de 431 000 t/día, equivalentes a cerca de 155 × 10^6 t/año. La capacidad de Estados Unidos en 1980, era de 153 000 t/día, equivalentes a aproximadamente 50 × 10^6 t/año.

El uso en Estados Unidos fue de 40.3 × 10^6 t en 1980, lo que indica que entonces las plantas de dicho país estaban produciendo más o menos al 80% de su capacidad.

Producción

Cuando el único problema estaba en la formación de H_2SO_4 a una concentración razonable, a partir de SO_2 generado al quemar azufre o piritas, y cuando la energía era ba-

Tabla 19.4 Capacidad para producir ácido sulfúrico en los países de libre empresa (en miles de toneladas métricas por día)

	1970	1980	1990 (estimado)
Mundial	250.9	430.9	614.5
Estados Unidos	92.7	132.7	189.1
Europa	99.1	170.9	200.0
Japón	20.9	27.3	36.4
Canadá	10.0	15.5	22.7
México	6.8	8.9	5.6
África del Norte	4.0	18.6	55+
Brasil	2.3	7.1	16+

FUENTE: Monsanto Enviro-Chem.

rata, las plantas eran relativamente sencillas. Cuando los precios de la energía aumentaron en forma aguda, la energía de alto nivel resultante de la oxidación del azufre y del dióxido de azufre se convirtió en una valiosa mercancía. Se instituyeron cambios mayores en la planeación de las plantas para utilizar ese calor en la generación de vapor de alta presión para generar energía eléctrica llevando así al máximo la recuperación de energía, mientras que se disminuía el uso de energía en el proceso. Esta combinación de una planta química y un sistema de generación de electricidad (o de vapor) se conoce como cogeneración. En esta forma, una planta moderna de ácido sulfúrico es un sistema de generación de electricidad. Desde luego, esta función secundaria complica el sistema de operación de la planta, pero reduce mucho el costo del ácido producido. Las plantas han crecido para utilizar las economías de la escala grande: en 1982 se puso en funcionamiento una planta de 2800 t/día.

PRODUCCIÓN POR EL PROCESO DE CONTACTO. Hasta 1900, no se había construido ninguna planta de contacto en Estados Unidos, aunque este proceso se había vuelto muy importante en Europa debido a la necesidad de tener *óleums* y ácidos de gran fuerza para la sulfonación, en particular para la industria de los colorantes. En el periodo de 1900 a 1925 se construyó un número importante de plantas de contacto con utilización de catalizadores de platino. En la mitad de la década de los años 20 se empezaron a emplear los catalizadores de vanadio y en forma gradual han reemplazado completamente al platino. En 1930, el proceso de contacto podía competir ya con el de las cámaras, independientemente de la fuerza del ácido deseado. Desde mediados de los años 20, la mayor parte de las instalaciones nuevas construidas emplean el proceso de contacto con catalizadores de vanadio.

Ha habido muchas mejoras, tanto en el equipo como en el catalizador. En las figuras 19.3, 19.4 y 19.5 se muestran algunos diagramas usuales de flujo. Algunas partes del proceso varían en forma considerable, dependiendo del tipo de materia prima utilizada. Las plantas en las que se quema azufre son las más sencillas y baratas, ya que no se requiere purificación especial de los gases del quemador para proteger el catalizador. En la configuración de una sola absorción, que era el procedimiento normal hasta los años 70, se ponía poca atención en planear una recuperación eficiente del ca-

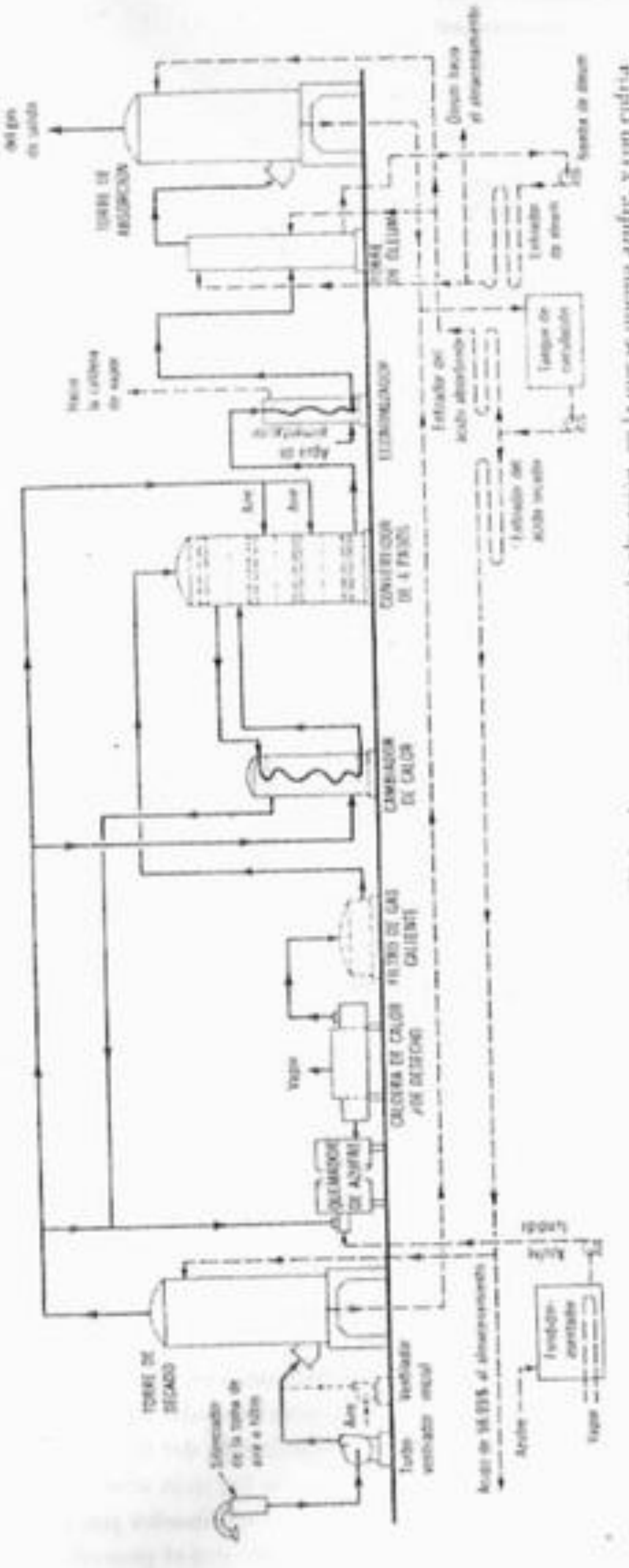


Fig. 19.3. Diagrama de flujo usual para una planta de ácido sulfúrico de contacto, con una sola absorción, en la que se quema azufre, y con enfriamiento por inyección de aire (dilución) entre las etapas. *(Monsanto Enviro-Chem.)*

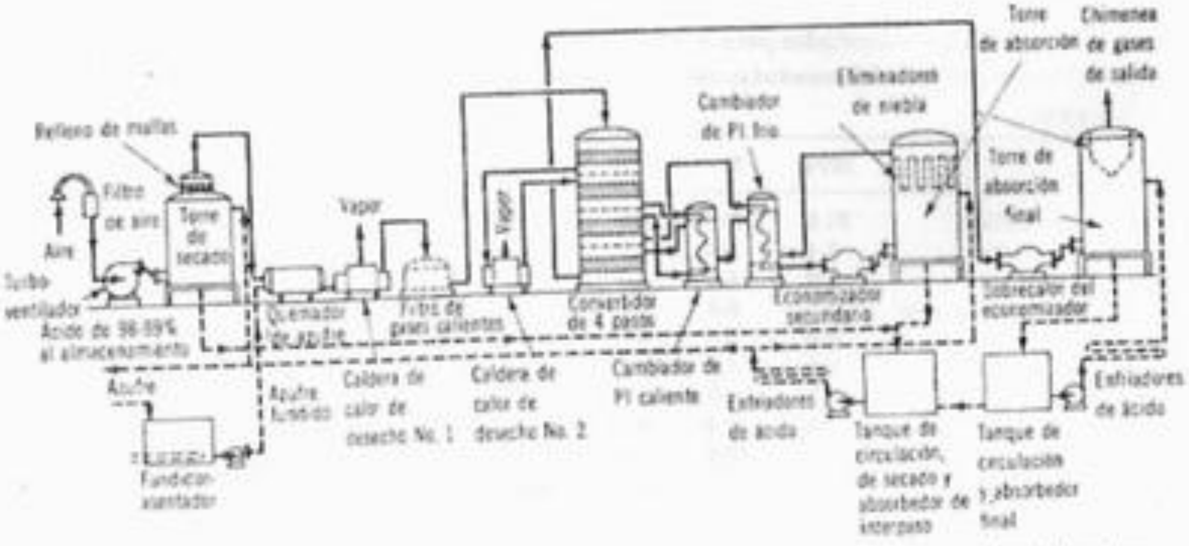


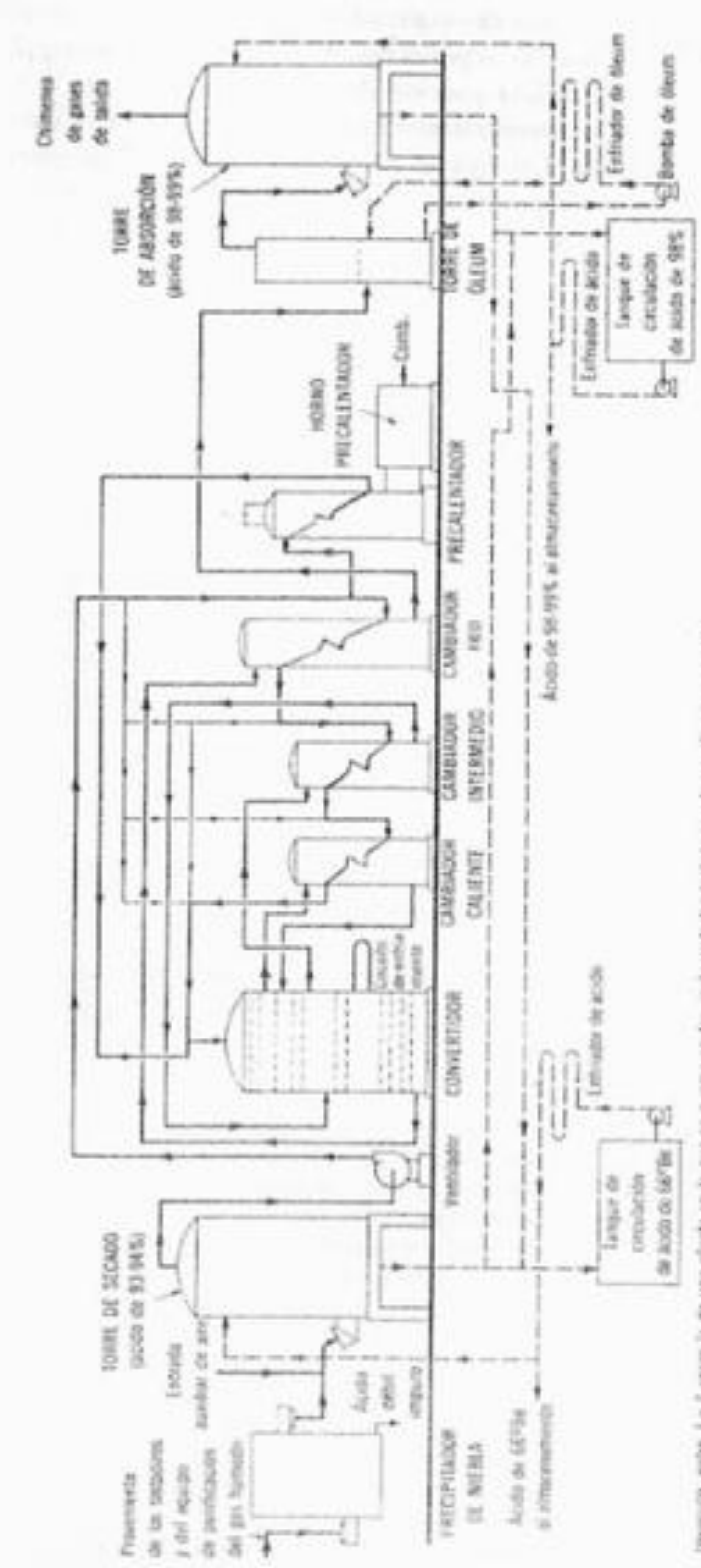
Fig. 19.4. Diagrama de flujo usual para una planta de ácido sulfúrico de contacto, de doble absorción, en la que se quema azufre. *(Monsanto Enviro-Chem.)*

lor, de modo que todo el que se desprendía de la combustión y la conversión podía recuperarse en forma de vapor de presión relativamente alta. Cuando se utilizan otras materias primas, como minerales de azufre y ácidos gastados o de lodos, se necesita una gran purificación del gas, y el calor desprendido en la reacción catalítica se necesita para precalentar el gas de SO_2 en cambiadores de calor antes de la conversión catalítica. El calor desprendido en la tostación del mineral o al quemar el ácido gastado se suele recuperar en forma de vapor de baja presión.

El proceso de contacto se ha ido modificando en forma gradual para emplear doble absorción (también llamada doble catálisis), lo que aumenta los rendimientos y reduce las emisiones de SO_2 sin convertir en la chimenea. Recientemente, las normas del gobierno de Estados Unidos han especificiado valores para las emisiones máximas permitidas de SO_2 proveniente de plantas de ácido y requieren que todas las plantas nuevas empleen el proceso de doble absorción, o que se les adapten sistemas de lavado de los gases de la chimenea para lograr niveles de emisión comparables. Para las plantas en las que se quema azufre, las emisiones permitidas son equivalentes al 99.7% de conversión del SO_2, y para las plantas en las que se utilizan gases de fundiciones, a más o menos entre 99.0 y 99.5% de conversión. Las conversiones en las que se empleó el proceso de contacto con una sola absorción fueron, por lo general, de entre 99.7 y 98%. Aunque en algunas unidades se usan lavadores alcalinos en los gases de cola para mantenerse dentro del límite, en la mayor parte de las nuevas plantas se utiliza la doble absorción. En esta configuración de flujo, los gases que salen de la primera torre de absorción son recalentados por intercambio de calor con los gases del fondo del convertidor y vuelven a entrar en la etapa final del convertidor. Debido al menor contenido de trióxido de azufre, la reacción

$$SO_2 + \tfrac{1}{2}O_2 = SO_3$$

puede proceder todavía más en la dirección deseada y puede lograrse una recuperación mayor, del 99.7%. Los gases que salen de esta etapa final se enfrían y el SO_3 se absorbe en una torre final de absorción.



Inversión entre 3 y 4 veces la de una planta en la que se queme azufre, incluyendo las instalaciones e los purificadores de aire

Fig. 19.5. Diagrama de flujo usual para una planta de ácido sulfúrico de contacto, de una sola absorción, en la que se queman minerales. (Monsanto Enviro-Chem.)

El calor de combustión del azufre se utiliza en una caldera de calor de desecho o en unas calderas y economizadores para generar vapor y fundir con él el azufre, y para fines de generación de energía en la planta. El vapor es uno de los productos de la planta. Las plantas modernas generan vapor a 6 MPa, que puede compararse con el de 2 MPa de hace algunos años. Friedman[17] ha hecho un análisis excelente del uso de energía en las plantas de ácido sulfúrico. El vapor generado en las plantas más grandes en las que se quema azufre, excede normalmente 1.3 t por tonelada métrica de ácido producido (Fig. 19.5). Sin embargo, se produce mucho menos vapor cuando se requiere un sistema de purificación de gases. En Suecia[18] una planta de 2200 t/día entrega 52 MW de calor a un sistema de calefacción distrital, lo que ahorra 35 700 t de combustóleo por día.

Las reacciones son:

$$S(l) + O_2(g) \rightarrow SO_2(g) \qquad \Delta H = -298.3 \text{ kJ, } 25°C$$
$$SO_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \rightleftharpoons SO_3(g) \qquad \Delta H = -98.3 \text{ kJ, } 25°C$$
$$SO_3(g) + H_2O(l) \rightarrow H_2SO_4(l) \qquad \Delta H = -130.4 \text{ kJ, } 25°C$$

La oxidación del dióxido de azufre en los convertidores de la planta de contacto es un ejemplo del gran número de aplicaciones industriales de los principios de la fisicoquímica.

La reacción para ir de SO_2 a SO_3 es una reacción exotérmica y reversible. Una constante de equilibrio[19] para esta reacción, calculada a partir de las presiones parciales de acuerdo con la ley de acción de masas, se puede expresar por:

$$K_p = \frac{p_{SO_3}}{p_{SO_2} \times p_{O_2}^{1/2}}$$

Los valores de K_p se han determinado en forma experimental, basados en p, en atmósferas, como se presenta en la tabla 19.5, y son constantes para cualquier temperatura dada. Estos valores experimentales concuerdan satisfactoriamente con los valores de K_p calculados a partir de datos termodinámicos.

[17]Friedman, Sulfuric Acid Energy Design for the 80's, *Chem. Eng. Prog.* 78 (2) 51 (1982).
[18]The Changing Sulfuric Acid Industry, *Chem. Week* 130 (6) 40 (1982).
[19]Duecker and West, op. cit. p. 135 ff.

Tabla 19.5 Constantes de equilibrio para la oxidación del dióxido de azufre

Temperatura, °C	K_p	Temperatura, °C	K_p
400	397	800	0.915
500	48.1	900	0.384
600	9.53	1000	0.1845
700	2.63	1100	0.0980

FUENTE: Z. *Elektrochem.* 11 373 (1905).

En la figura 19.6 se muestra la conversión de equilibrio de SO_2 a SO_3, en función de la temperatura para dos alimentaciones de diferentes concentraciones iniciales de SO_2. Estas conversiones de equilibrio se calcularon a partir de valores experimentales de Kp (Tabla 19.5), suponiendo que todos los gases son ideales y que la presión total es de 101 kPa (1 atm).

Los datos para la conversión de equilibrio en la figura 19.6 muestran que la conversión del dióxido de azufre decrece con un aumento en la temperatura. Por esta razón es deseable llevar a cabo la reacción a una temperatura lo más baja que sea posible. A 400°C, en donde, a partir de la figura 19.6, se ve que la condición de *equilibrio* es favorable, al ser casi de 100%, la *velocidad* de logro del equilibrio es lenta. La velocidad de 500°C es de 10 a 100 veces más rápida que a 400°C; a 550°C es todavía más rápida. Puesto que la reacción inversa, $SO_3 \rightarrow SO_2 + \frac{1}{2}O_2$, no es apreciable sino hasta 550°C, se aconseja que inicialmente se lleve la reacción a esta temperatura, a fin de obtener altas velocidades y una conversión máxima con un mínimo de catalizador.[20] Aquí existe el conflicto usual entre el equilibrio de conversión favorable a más bajas temperaturas y las velocidades favorables a temperaturas mayores. En el procedimiento real de una planta de contacto se aprovechan tanto las consideraciones de velocidad como las de equilibrio, permitiendo primero que entren los gases sobre una parte del catalizador, a más o menos 425°-440°C, y dejando luego que la temperatura aumente adiabáticamente a medida que se efectúa la reacción. La velocidad de reacción aumenta según aumenta la temperatura, pero luego comienza a hacerse más lenta a medida que se acerca el equilibrio. La reacción se detiene esencialmente cuando se ha convertido entre el 60-70% del SO_2, a una temperatura cercana a 600°C. Entonces el

[20]Lewis and Ries, Influence of Reaction Rate on Operating Conditions in Contact Sulfuric Acid Manufacture, *Ind. Eng. Chem.* 17, 593 (1925); 19, 830 (1927).

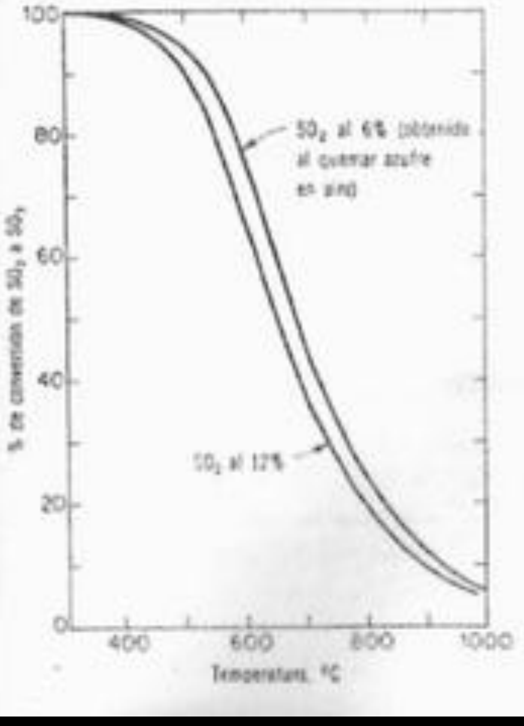


Fig. 19.6. Relación equilibrio-temperatura para la conversión de SO_2 a SO_3. *(Monsanto Enviro-Chem.)*

gas, antes de pasar sobre la parte restante de catalizador, se enfría en un cambiador de calor, en una caldera de calor de desecho, o por otros medios, hasta que la temperatura de los gases que pasen sobre la última porción del catalizador no estén a más de 450°C. Con este procedimiento, los rendimientos son entre 97 y 98%, y la velocidad global de la reacción es muy rápida. Las figuras 19.3, 19.4, 19.5 y 19.7 muestran cómo se aplican estas condiciones en la práctica y cómo se emplea el calor de reacción.

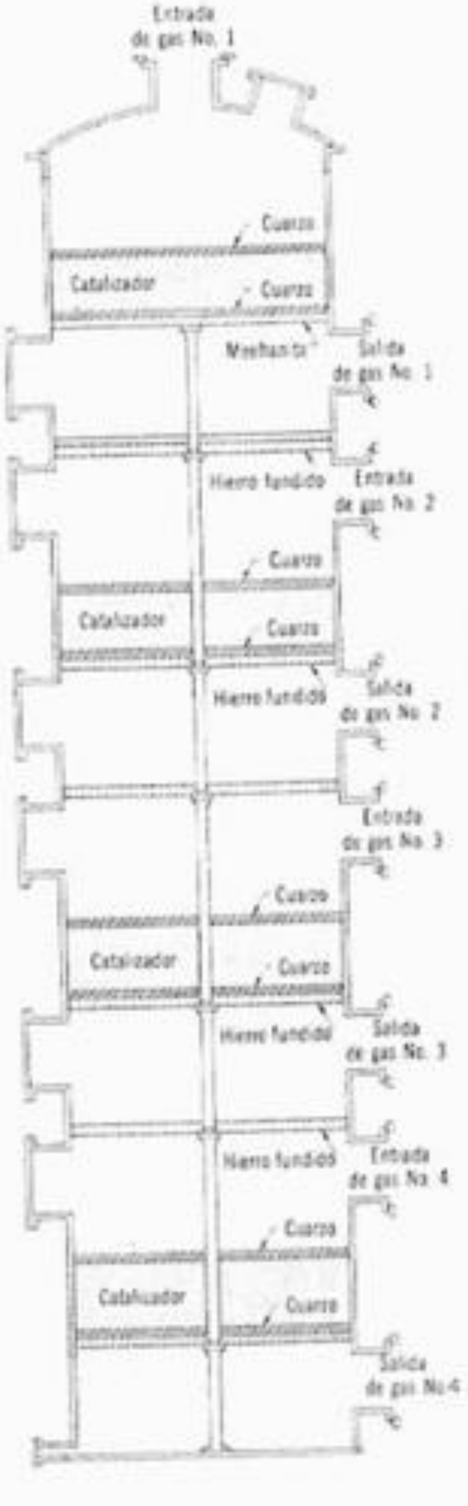


Fig. 19.7. Convertidor Monsanto de cuatro pasos. En las plantas en las que debe calentarse el gas SO_2 frío por medio de calor en el gas SO_3, cada una de las cuatro salidas, excepto la número 3, está conectada a un cambiador de calor tubular. Cada una de las salidas de gas, excepto la número 4, es para la conexión de regreso desde el cambiador. La salida de gas número 3 y la entrada número 4 están conectadas a un pequeño enfriador de gases de escape en el que el calor puede descartarse debido a su pequeña cantidad y no se le necesita para precalentar el gas SO_2 (Fig. 19.5). En las plantas en que se quema azufre, se emplean muchas variantes para enfriar el gas SO_3. Cualquiera de las salidas de gas puede conectarse a un cambiador de calor, una caldera de calor de desecho, un sobrecalentador de vapor u otro equipo de enfriamiento. Cualquiera puede utilizarse también para la inyección de aire seco, frío (Fig. 19.3). *(Monsanto Enviro-Chem.)*

Reescribiendo la expresión de K_p en términos de fracciones molares y presiones totales para la ecuación $2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$, obtenemos:

$$K_p = \frac{N \times n_{SO_3}^2}{n_{SO_2}^2 \times n_{O_2} \times P}$$

en donde n = número de moles de cada componente, N = moles totales, y P = presión total.

Rearreglando, se tiene:

$$n_{SO_3}^2 = \frac{n_{SO_2}^2 \times n_{O_2} \times K_p \times P}{N}$$

Esta expresión muestra que un aumento, ya sea en el SO_2 o en el oxígeno, aumenta la conversión a SO_3. Se intentó enriquecer en oxígeno el gas del convertidor, pero esto no constituyó un éxito comercial. Si la concentración de oxígeno en el gas del quemador crece, la del SO_2 disminuye, y viceversa. Un aumento en la presión, de acuerdo con el principio de Le Chatelier, también aumenta la conversión a SO_3, pero el efecto no es grande. Recientemente se construyó en Francia una planta superatmosférica[21], y se asegura que ha tenido algunas ventajas. Sin embargo, parece que no se han materializado los ahorros esperados en los costos. El número de moles de SO_3 formado en el equilibrio es inversamente proporcional a N, el número total de moles en la ecuación anterior. Esto muestra que, si la mezcla de gases que va a pasar por el convertidor se diluye con un gas inerte, como el nitrógeno, la conversión a SO_3 disminuye.

La conversión de SO_2 a SO_3 es una reacción reversible. Si se quita una porción del SO_3, más SO_2 se convertirá a fin de reestablecer el equilibrio. Este hecho se está utilizando para aumentar la eficiencia global de conversión y para disminuir la cantidad de SO_2 que se libera a la atmósfera (Fig. 19.4). Los gases que salen del convertidor (Fig. 19.7), después de haber pasado a través de dos o tres capas de catalizador, se enfrían y se hacen pasar a través de una torre intermedia de absorción en la que se extrae algo del SO_3. Los eliminadores de neblina son esenciales cuando se emplea enfriamiento entre pasos. Los gases que salen de esta torre se calientan entonces y fluyen a través de las capas remanentes de catalizador en el convertidor. Después los gases se enfrían y se hacen pasar a través de la torre final de absorción antes de dejarlos salir a la atmósfera. De esta manera, más del 99.7% del SO_2 total es convertido en SO_3 y, subsecuentemente en el producto: ácido sulfúrico.

CATALIZADORES.[22] En todas las reacciones catalíticas, la función del catalizador es incrementar la *velocidad* de las reacciones. Un catalizador usual para convertir el dióxido de azufre consiste en tierra de diatomáceas impregnada con un máximo de

[21]Bauer and Vidon, The Ugine Kuhlmann Pressure Process, *Chem. Eng. Prog.* **74** (9) 68 (1978).

[22]Fairlie, op. cit., analiza las patentes y los litigios de patente. Duecker and West también

7% de V_2O_5. Los catalizadores comerciales contienen cantidades apreciables de sales de potasio (sulfatos, pirosulfatos, etc.) además de V_2O_5. A las temperaturas de operación el ingrediente activo es una sal fundida sostenida en una bolita de sílice porosa. En ocasiones se cargan dos grados en el convertidor, uno de tipo menos activo, pero más duro, que se emplea en el primer paso del convertidor y uno de tipo más activo, pero más suave, en los pasos que siguen al primero. Estos catalizadores tienen una larga vida, hasta de 20 años, y no están sujetos a envenenamiento, excepto por flúor, que daña al agente de sílice. También se tiene problema con el arsénico, y el vanadio puede ser eliminado en forma de oxicloruros volátiles en presencia de grandes cantidades de cloruros. El taponamiento con polvo y con niebla ácida puede ser un problema. El polvo puede quitarse del catalizador del primer paso por eliminación y tamizado. Las conversiones son altas, hasta del 98%, dependiendo de la fuerza del gas SO_2 y de las relaciones O_2/SO_2 en las plantas de una sola absorción, y hasta de 99.8% en las plantas del tipo de doble absorción. Desde luego, se debe contar con SO_2 limpio. Se emplean mucho los catalizadores de vanadio de Monsanto, Enviro-Chem, American Cyanamid, Halder-Topsoe y otros.

Las altas conversiones que se logran en las plantas de doble absorción no son resultado de un aumento en la eficiencia catalítica en sí, sino que se obtienen al pasar el gas a través del convertidor una segunda vez, después de que la mayor parte del trióxido de azufre ha sido lavado y separado del gas, por lo que el equilibrio se ve perturbado.

Antes de la década de los años 30 se utilizaban catalizadores de óxido de hierro y de platino, pero ahora no se suelen emplear y han sido reemplazados por el vanadio. Los catalizadores se moldean en grandes formas cilíndricas y en cilindros huecos para reducir la caída de presión en el convertidor manteniendo, al mismo tiempo, una gran área superficial. Existen cambios en la formulación, pero los catalizadores actuales son todos de tierras de diatomáceas impregnadas con vanadio.

Equipo para el proceso de contacto

Duecker y West[23] detallan las numerosas variaciones en el equipo empleado e incluyen los materiales de construcción. Todas las plantas recientes tienen el tipo de construcción "exterior", que reduce la inversión inicial de capital. Estas plantas están aisladas cuando es necesario para conservar el calor, pero en general, están completamente expuestas a los elementos, y con frecuencia sólo el cuarto de control está encerrado.

QUEMADORES. El azufre y algunos minerales de azufre son las materias primas usuales. Debido a su pureza superior y a sus menores costos de transporte, a menudo se trae el azufre y se le almacena fundido. Entonces, se bombea desde un tanque de almacenamiento, a través de tuberías calentadas, y se rocía en un horno que emplea quemadores muy semejantes a los que se emplean con frecuencia para quemar combustóleo. En las plantas en las que se quema azufre, la fuerza del gas de SO_2 que se deja entrar al convertidor ha aumentado a través de los años, desde una fuerza de más o

[23]Duecker and West, op. cit., [illegible]

menos 8% de SO_2, en volumen, hasta lo que constituye la práctica actual, de 11% de SO_2; en las plantas nuevas se maneja hasta un 12% con todo éxito.

Los minerales se queman en lechos fluidizados o en tostadores rotatorios.

TRATAMIENTO DEL GAS DEL QUEMADOR. El gas del quemador de dióxido de azufre puede contener dióxido de carbono, nitrógeno, impurezas como cloro, arsénico, flúor y una pequeña cantidad de polvo. El arsénico y el flúor sólo están presentes cuando se queman materiales que no sean azufre elemental. Para evitar la corrosión producida por el gas del quemador se acostumbra secar el aire para quemar el azufre, y oxidar el SO_2 hasta que el contenido de humedad esté por debajo de 35 mg/m, como se muestra en las figuras 19.3 y 19.4, y secar los gases del tostador antes de oxidar el SO_2, como se muestra en la figura 19.5. Este secado se hace en torres, por lo general con ácido sulfúrico de 93 a 98%. Se quita gran parte del calor del gas del quemador de azufre en las calderas de calor de desecho, para generar vapor. Si se tuesta algún mineral de azufre, se pueden añadir colectores eficientes de polvos, torres de enfriamiento y de lavado, y precipitadores electrostáticos de niebla.

CAMBIADORES DE CALOR Y ENFRIADORES. Antes de alimentar los gases a la primera etapa del convertidor, se ajustan a la temperatura mínima a la que el catalizador aumenta rápidamente la velocidad de la reacción, usualmente entre 425 y 440°C. Los gases deben ser enfriados entre las etapas de catalizador para lograr una conversión alta. Con este propósito puede introducirse aire frío (para enfriar por dilución), o pueden emplearse calderas, sobrecalentadores de vapor o cambiadores tubulares de calor. Por lo general, los cambiadores de calor consisten en grandes cilindros que contienen muchos tubos pequeños. Los gases que contienen SO_3 pasan a menudo a través de los tubos, y los gases que contienen SO_2 los rodean.

CONVERTIDORES. La conversión química del dióxido de azufre en trióxido se planea para hacer máxima la conversión, tomando en cuenta que:

1. El equilibrio es función inversa de la temperatura y función directa de la relación oxígeno/dióxido de azufre.
2. La velocidad de reacción es función directa de la temperatura.
3. La composición del gas y la cantidad de catalizador afectan la velocidad de conversión y la cinética de la reacción.
4. La extracción del trióxido de azufre formado permite que se convierta más dióxido de azufre.

La comercialización de estas condiciones básicas hace posible que haya una alta conversión global mediante el empleo de un convertidor de pasos múltiples en el que, con una temperatura de entrada entre 425 y 440°C (la temperatura de ignición), la mayor parte de la conversión (60 a 75%) se obtiene en el primer lecho catalítico, con una temperatura de salida de 600°C o más, dependiendo en gran medida de la concentración de SO_2 en el gas. En la tabla 19.6 se dan las temperaturas y los porcentajes

Tabla 19.6 Temperaturas y conversiones en cada etapa de un convertidor Monsanto (emplea gas SO_2 relativamente rico, proveniente de azufre)

Localización	Temperatura, °C	Conversión equivalente, %
Gas que entra al primer paso	410.0	
Gas que sale del primer paso	601.8	
Elevación en la temperatura	191.8	74.0
Gas que entra al segundo paso	458.0	
Gas que sale del segundo paso	485.3	
Elevación en la temperatura	47.3	18.4
Gas que entra al tercer paso	432	
Gas que sale del tercer paso	443	
Elevación en la temperatura	11	4.3
Gas que entra al cuarto paso	427.0	
Gas que sale del cuarto paso	430.3	
Elevación en la temperatura	3.3	1.3
Elevación total	253.4	98.0

FUENTE: Based on Duecker and West, *Manufacture of Sulfuric Acid*, ACS Monograph 144, Reinhold, New York, 1959, p. 252.

de conversión para cada etapa del convertidor de cuatro pasos.[24] La disminución sucesiva de la temperatura entre etapas asegura una conversión global más alta. La conversión en un convertidor de cuatro etapas de una planta de una sola absorción es de 98% o ligeramente mayor. En el convertidor de pasos múltiples mostrado, alrededor del 20% del catalizador total se encuentra en la primera etapa, en la que puede tener lugar entre el 70 y el 75% de la conversión.

En el convertidor que se muestra en la figura 19.7, los gases calientes de la conversión se enfrían progresivamente entre etapas y, en una planta de doble absorción, después de salir de la tercera etapa, pasan a través de unos cambiadores de calor y, a veces, de un economizador, antes de que los gases que contienen SO_3 entren a la primera torre de absorción de 98 a 99%, tras pasar previamente a través de una torre de *óleum* si se desea este producto. El gas que sale de la torre de 98 a 99% se recalienta en unos cambiadores de calor y vuelve a entrar al convertidor en el cuarto paso. Al salir de éste, pasa de nuevo por unos cambiadores de calor y/o un economizador para entrar a la torre final de absorción de 98 a 99%. El convertidor descrito en la figura 19.7 está equipado con charolas para sostener el catalizador, y bocas de inspección para tener acceso a éste. En general, los convertidores se han hecho de hierro fundido y de acero recubierto con aluminio, pero ahora el material de construcción que se prefiere es el acero inoxidable. La caída de presión a través del convertidor debe hacerse mínima para reducir el consumo de energía. El convertidor es el "corazón" de una planta de contacto para ácido sulfúrico y hay muchas variables. Todas éstas deben ser óptimas para asegurar los rendimientos y ganancias máximos. Se están construyendo convertido-

[24] Slin'ko and Beskov, Calculation of Contact Equipment with Adiabatic Catalyst Layers for Oxidation of Sulfur Dioxide, *Int. Chem. Eng.* **2** (3) 388 (1962).

res hasta de 14 m de diámetro, y se han hecho estudios sobre el empleo de computadoras[25] en el diseño de convertidores.

ABSORBEDORES DE TRIÓXIDO DE AZUFRE. Durante mucho tiempo se ha sabido que una concentración de ácido entre 98.5 y 99% de ácido sulfúrico es el agente más eficiente para la absorción de trióxido de azufre, probablemente porque el ácido de esta fuerza tiene una presión de vapor inferior a la de cualquier otra concentración. Se emplea ácido de esta fuerza en los absorbedores intermedio y final para tener una absorción esencialmente completa del SO_3 antes de que el gas parcialmente convertido vuelva a entrar al convertidor y el gas de desecho sea arrojado a la atmósfera. No se puede utilizar agua porque el contacto directo del trióxido de azufre y el agua da como resultado una niebla ácida que es casi imposible de absorber. Debido a que el ácido absorbente se está concentrando continuamente, es necesario tener un medio para diluir la parte de ácido que se descarga de los absorbedores y que va a recircularse. El ácido recirculado se diluye por adición de ácido sulfúrico o de agua en la cantidad requerida, enfriando el ácido absorbente y sacando del sistema cualquier ácido en exceso para su venta.

El *óleum* de 20% se hace en un absorbedor de *óleum*,[26] como se muestra en las figuras 19.3 y 19.5, si la planta incluye una torre de *óleum* así, añadiendo ácido de 98 a 99% al *óleum* que está circulando sobre esta torre. Si se quiere un *óleum* de 60 a 65%, éste puede prepararse produciendo *óleum* de 30 a 35% en la torre y destilándolo en hervidores de acero. El trióxido que se elimina puede absorberse en una corriente separada de *óleum* o se puede condensar y mezclar con otro *óleum* para obtener la concentración deseada. La torre usual de *óleum* puede ser capaz de producir *óleum* de 30 a 40% en cantidades menores. Si se requiere toda la capacidad para *óleum* de este tipo, puede ser necesario utilizar dos torres de *óleum* en serie después del primer absorbedor de 98 a 99%. La mayor parte de los absorbedores están equipados con eliminadores de niebla, como el Enviro-Chem de Monsanto.

La torre, en la que se seca el aire o el gas SO_2 poniéndolos en contacto con ácido circulante de 98 a 99%, es de acero recubierto con ladrillo a prueba de ácido y está rellena con empaques cerámicos de diferentes formas para efectuar un íntimo contacto del ácido con el aire o con el gas. El aire o el gas entran por la parte inferior de la torre y salen por una chimenea en la parte superior. Una torre de absorción de 98.5 a 99% de 7.1 m de diámetro, dentro del recubrimiento, con un volumen empacado de 200 m y un flujo de ácido de aproximadamente 9.5 m/min, absorbe con facilidad 909 t de trióxido de azufre por cada 24 h, con una velocidad aparente del gas de 62 cm/s medida en condiciones estándar de 0°C y 101 kPa. Para el *óleum*, la torre de acero no tiene que estar recubierta.

[25] Homme and Othmer, Sulfuric Acid, Optimized Conditions in Contact Manufacture, *Ind. Eng. Chem.* **53** 979 (1961); Shannon Digital Computer, *Chem. Eng.* **72** (20) 84 (1965); Shannon, Computer Simulation, *Chem. Eng. Prog.* **62** (4) 49 (1966); Donovan, Palermo, and Smith, Sulfuric Acid Converter Optimization, *Chem. Eng. Prog.* **74** (9) 51 (1978).

VENTILADORES. Los ventiladores se emplean para impulsar el aire y/o los gases que contienen azufre (SO_2 y SO_3) a través del equipo de proceso. Se encuentran en la línea de flujo para que puedan manejar aire o gas que contenga dióxido de azufre (por lo general, después de que el aire o el gas han pasado por la torre de secado). Se trata de compresoras centrífugas de un solo paso, de hierro fundido, acero fundido o acero fabricado, accionadas por motor eléctrico o por turbinas de vapor. Se obtienen diferencias de presión hasta de 55 kPa empleando sólo un ventilador principal en cada planta de contacto para ácido, con capacidades hasta de 3000 t/día. El ventilador es el mayor consumidor de energía en la planta.

BOMBAS DE ÁCIDO. Para hacer circular el ácido por las torres de absorción y de secado se emplean bombas centrífugas sumergidas de eje vertical. Por lo general, las bombas están sumergidas en tanques de bombeo de acero, recubiertos con ladrillos, dentro del área de proceso. Dichas bombas pueden ser accionadas por motores eléctricos o por turbinas de vapor.

Para transferir el ácido de un lugar a otro, se suelen utilizar bombas de eje horizontal construidas con aleaciones.

BOMBAS DE AZUFRE. También se emplean bombas centrífugas sumergidas de eje vertical, construidas con hierro fundido, para bombear el azufre desde un pozo hasta los atomizadores en el quemador de azufre. Estas bombas tienen una tubería de descarga con chaqueta de vapor para evitar el enfriamiento y la solidificación del azufre, que tiene un punto de fusión de aproximadamente 115°C.

ENFRIADORES DE ÁCIDO. El ácido que circula en las torres de absorción debe ser enfriado para eliminar el calor de absorción y el calor sensible del gas que entra. El ácido que circula en la torre de enfriamiento debe ser enfriado para eliminar el calor de dilución y el calor de condensación de la humedad del gas o aire que entran. Antes, esto se hacía pasando agua sobre unos serpentines o sobre unas secciones especiales del enfriador de hierro fundido por el cual se bombeaba el ácido en circulación. Recientemente se han introducido cambiadores de calor del tipo de coraza y tubo, de acero aleado que a menudo se protege anódicamente, para reemplazar al hierro fundido. También se están utilizando enfriadores de placa de aleaciones especiales. El hierro fundido (que tiene muchas uniones bridadas y varios lugares potenciales para las fugas de ácido) ha sido reemplazado por estos nuevos enfriadores en la mayor parte de las plantas que se construyen en la actualidad.

PURIFICACIÓN DEL GAS. Las plantas en las que deben manejarse gases impuros de dióxido de azufre, como los que salen de las fundiciones, de la tostación de minerales y de otros procesos, pueden incluir calderas de calor de desecho (para la recuperación de calor mientras se enfrían los gases), precipitadores electrostáticos de polvo (para la recuperación de calcinados valiosos, limpiando los gases al mismo tiempo), depuradores o torres de lavado (para un enfriamiento mayor de los gases, con el fin de ajustar la temperatura para el balance de agua en la planta de ácido, eliminando también al mismo tiempo el polvo adicional), y finalmente, precipitadores electrostáticos de niebla para eliminar la niebla ácida y el polvo y vaho residuales. Entonces, los gases ya están listos para entrar a la torre de secado.

MATERIALES DE CONSTRUCCIÓN Una vez que ha sido eliminada la humedad en la torre de secado, el acero ordinario y el hierro fundido son materiales de construcción satisfactorios para ser empleados en el manejo del gas o del aire y del ácido fuerte. Debido al efecto corrosivo y erosivo del ácido caliente sobre el acero, las torres de secado y de absorción, así como los tanques de bombeo de ácido asociados con estas torres, se construyen de acero recubierto con ladrillos. El recubrimiento de ladrillo de la torre de *óleum* y del tanque de bombeo puede omitirse si se desea. El material empleado normalmente para las tuberías del ácido que circula en la torre de secado y en la de absorción de 98 a 99%, es hierro fundido de buena calidad, pero éste no es adecuado para usarse en el sistema del *óleum*. Por razones que todavía no se comprenden, el hierro fundido falla de manera catastrófica en el servicio del *óleum*.

En el sistema de purificación del gas se utiliza acero para el manejo de los gases de dióxido de azufre que están a temperaturas por encima del punto de rocío. Para temperaturas por debajo del punto de rocío del ácido y para líquidos, el plomo, el acero con recubrimiento de plomo, con o sin recubrimiento de ladrillo, las aleaciones de acero, y algunos materiales plásticos, se emplean en condiciones específicas de servicio. En Estados Unidos, los precipitadores de niebla se construyen usualmente de plomo, con tubos colectores de plomo. En Europa se han construido precipitadores tubulares de niebla hechos de materiales plásticos.

Los enfriadores de ácido débil en el sistema de purificación del gas no pueden fabricarse de hierro fundido o de acero, que también sería corroído rápidamente. En vez de los enfriadores de plomo del tipo de serpentín, utilizados en plantas más antiguas, en las modernas pueden emplearse cambiadores de calor de coraza y tubo hechos de grafito, o enfriadores del tipo de placas de aleaciones especiales.

COSTO DE LA PLANTA. Es difícil dar un costo general aproximado de la planta por las variaciones en el diseño y en los precios en diferentes lugares, así como por la inflación continua. No obstante, se puede decir que una planta moderna de contacto, de doble absorción, que queme azufre y en la que se produzcan 1800 t/día, con base en H_2SO_4 de 100%, costaba aproximadamente 25 millones de dólares a principios de la década de 1980. Debe agregarse a ésta suma todo lo que se requiere para almacenamiento, ampliaciones para uso general y las instalaciones necesarias fuera del lugar. Una planta de tipo metalúrgico en la que se quemen minerales de azufre, como la que se muestra en la figura 19.5, costaría entre tres y cuatro veces la cantidad necesaria para una planta en la que se quema azufre, ya que incluiría la tostación del mineral y grandes instalaciones para enfriar y purificar los gases.

La figura 19.8 es la fotografía de una planta de ácido sulfúrico de 2800 t/día en la que se quema azufre, en la operación de fosfatos de la Texasgulf Inc., en Carolina del Norte, que empezó a operar a principios de 1982.

TRIÓXIDO DE AZUFRE[27]

El trióxido de azufre líquido se emplea para la sulfonación, especialmente en la manufactura de detergentes (Cap. 29). En el pasado, la dificultad estaba en la inestabilidad

[27]Enter, Trioxide Intermediates, *Chem. Week* **102** (8) 31 (1965).

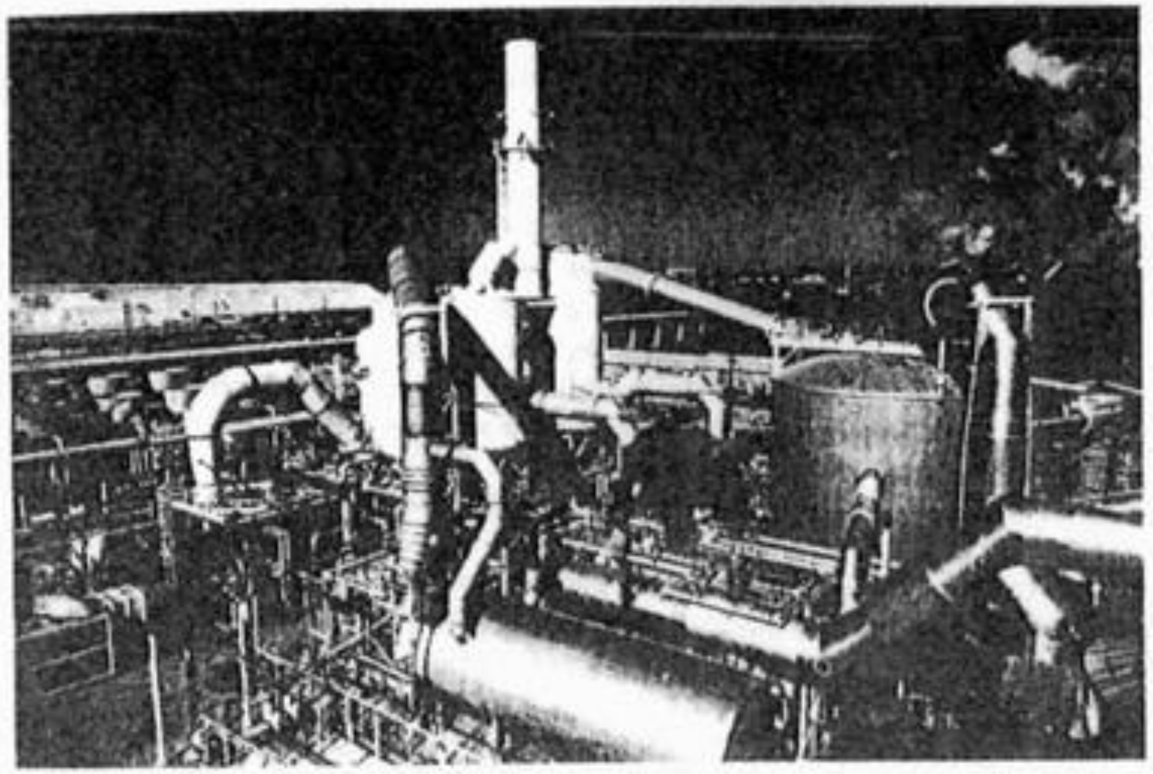


Fig. 19.8. Planta de ácido sulfúrico de doble absorción, eficiente en energía, con una capacidad de 2800 t/día. *(Texasgulf, Inc.)*

del trióxido de azufre. Sin embargo, bajo el nombre comercial de Sulfonas, hay formas estabilizadas de trióxido de azufre que se encuentran disponibles en forma comercial; la cristalización o la conversión a polímero son inhibidas por medio de varios inhibidores patentados, como algunos compuestos de boro, cloro de metano sulfonilo, azufre, teluro y oxicloruro de fósforo.[28] Este producto es fabricado por destilación de *óleums* fuertes.

RECUPERACIÓN DEL ÁCIDO SULFÚRICO USADO

Se recupera mucho ácido sulfúrico usado para ser reciclado. Es frecuente referirse a este ácido usado como ácido de desecho, expresión inadecuada. Muchos usuarios no consumen el ácido, pero lo diluyen y lo contaminan. Parte de él puede recuperarse y reutilizarse a un costo inferior al del ácido virgen (nuevo). Una parte debe recuperarse para cumplir con las restricciones ambientales o para evitar el costo de la neutralización. Cerca de 2×10^6 t de ácido gastado se reutilizan cada año; 1) el catalizador ácido gastado de la alquilación es negro, pero todavía relativamente fuerte, y no demasiado contaminado (alrededor de 90% de H_2SO_4, 5% de agua y 5% de hidrocarburos), 2) el

[28]*McGraw-Hill Encyclopedia of Science and Technology*, vol. 13, McGraw Hill, New York, 1982, p. 299.

ácido gastado de la nitración está diluido y sólo ligeramente contaminado. 3) los ácidos gastados de los lodos resultan de la refinación del petróleo. Estos últimos son, por lo general, sucios, bajos en acidez, fuertemente contaminados, y muchos contienen hasta 75% de H_2SO_4 y 20% o más de hidrocarburos, siendo agua el resto. Ocasionalmente, pueden añadirse en pequeños porcentajes al ácido gastado de la alquilación, o pueden reducirse a dióxido de azufre por calentamiento con coque como un subproducto, pero el proceso es caro. Otros ácidos gastados, que se han empleado por su capacidad para absorber agua, como en la producción de alcoholes, en el secado del ácido clorhídrico gaseoso, etc., pueden recuperarse a veces por simple concentración.

Todavía se usa algo de ácido sulfúrico en la industria del acero para el limpiado, esto es, la preparación de las placas para el estañado o el galvanizado. Debido a la necesidad de eliminar la descarga de los licores gastados en los ríos, y a causa de la dificultad en el tratamiento de estos licores para la recuperación del ácido, el ácido sulfúrico está siendo reemplazado por el clorhídrico, cuyo licor gastado puede tratarse para recuperar ácido y para evitar la contaminación de los ríos.

Un licor residual similar al licor del limpiado en las acerías se obtiene en las plantas de pigmentos de titanio, en las que se utiliza ácido sulfúrico para producir dióxido de titanio a partir de ilmenita. La mayor parte del pigmento de dióxido de titanio se obtiene por la vía del cloruro para evitar los problemas de eliminación asociados con el uso del ácido sulfúrico.

El ácido gastado de la alquilación se está recuperando de manera económica[29] atomizándolo, quemándolo en un horno y enfriándolo y purificando los gases en forma similar a la utilizada para los gases de fundición. El gas de dióxido de azufre resultante de la combustión se convierte entonces en ácido nuevo, de gran pureza, en una planta de contacto.

El ácido gastado de la nitración se recupera a menudo por concentración.

Los ácidos de lodos del petróleo pueden mezclarse con ácido gastado de la alquilación, compensando así cualquier deficiencia de combustible en el ácido de la alquilación. Antes de que hubiera procesos para recuperar el ácido gastado de la alquilación (y antes de que se produjera en gran cantidad), se recuperaban algunos lodos del petróleo diluyéndolos (hidrolizándolos) con agua y aumentando la temperatura, ya sea a presión ambiente o a presión superatmosférica. Entonces, la capa superior de hidrocarburos se decantaba y la capa inferior se concentraba para la recuperación del ácido.

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS
BIBLIOTECA

CONTAMINACIÓN POR AZUFRE

La reducción de la contaminación por azufre y por compuestos de azufre se ha estudiado mucho con la esperanza de recuperarlo finalmente para su reutilización.[30] La desulfuración de los combustibles suele producir azufre en forma de ácido sulfhídrico. El dióxido de azufre de la fundición de metales no ferrosos o de combustiones se recupera en forma muy económica como ácido sulfúrico, y con mayor frecuencia como dióxido de azufre líquido, azufre o sales sulfato. El ácido sulfúrico se ha obtenido durante mucho tiempo a partir de los gases más ricos, en fundiciones con acceso a los mercados.

[29] Galstaun, Steigerwald, Ludwig, and Garrison, What Does it Cost to Desulfurize Fuel Oil? *Chem. Eng. Prog.* **61** (9) 49 (1965); Mills and Perry, Fossil Fuel Yields Power plus Pollution, *CHEMTECH* **13** (3) 53 (1973); Robinson and Robbins, Gaseous Sulfur Pollutants from Urban and Natural Sources, *J. Air Pollut. Control Assoc.* **20** (4) 233 (1970).

[30] Schuit and Gates, Chemistry and Engineering of Catalytic Hydrodesulfurization, *AIChE J.* **19** (3) 417 (1973); Semrau, Control of Sulfur Oxide Emissions form Primary Copper, Lead and Zinc Smelters, *J. Air Pollut. Control Assoc.* **21** 185 (1971); Conn, Low BTU Gas for Power Plants, *Chem. Eng. Prog.* **69** (12) 56 (1973).

Se recuperan grandes cantidades de azufre de las fracciones gaseosas y de los líquidos ligeros del petróleo. En Estados Unidos se emiten 23.4 × 10^6 t de dióxido de azufre de procesos de combustión, comparadas con 2.3 × 10^6 recuperadas; 7.0 × 10^6 t se emiten en procesos industriales, sobre todo en fundiciones, comparadas con 0.8 × 10^6 recuperadas. La mayor parte de las fuentes son demasiado pequeñas, demasiado diluidas o demasiado aisladas para lograr una recuperación económica. Sin embargo, las nuevas reglamentaciones sobre contaminación del aire están obligando a los fundidores a recuperar hasta el 90% del azufre de entrada y están limitando mucho las emisiones de dióxido de azufre de los procesos de combustión. Dichas normas han originado nuevas instalaciones para desulfurar combustóleos, un interés revivido hacia los combustibles líquidos y gaseosos provenientes del carbón, con bajo contenido de azufre, y muchas plantas de demostración para extraer bióxido de azufre de los gases de desecho de las plantas de energía.[31]

Las emisiones de las plantas nuevas de ácido sulfúrico están limitadas a 2 kg de dióxido de azufre y 75 g de niebla ácida por tonelada métrica de ácido fabricado.

La recuperación por el proceso de Claus no es nunca del 100% debido a que la reacción es de equilibrio. Las reglamentaciones para controlar las emisiones permisibles de dióxido de azufre de estas plantas varían de un lugar a otro y con frecuencia son más estrictas que las aplicadas en plantas mayores. Muchas plantas nuevas se construyen con un convertidor más del que se muestra en la figura 19.2, y se están instalando varias unidades de limpieza de los gases de cola, tanto en plantas nuevas como en antiguas.

Se están instalando fundiciones continuas de cobre, como las de los procesos Outokumpu Oy, Mitsubishi y Noranda, con el fin de recuperar gases de dióxido de azufre de gran fuerza, adecuados para una conversión eficiente en ácido sulfúrico, lo que reduce la contaminación atmosférica.

Las emisiones de las instalaciones nuevas de calderas grandes para vapor, calentadas con carbón, están limitadas en la actualidad a 516 g de SO_2 por 1 000 MJ de combustible quemado. Por lo general, el exceso de SO_2 es eliminado en lavadores de colas, y los sulfatos y/o sulfitos resultantes son desechados sin recuperar su contenido de azufre.

La contaminación de los ríos y de otras fuentes de agua potable se controla por medio de normas que limitan la acidez, turbiedad, demanda de oxígeno, etc. La des-

[31] Davis, Sulfur Dioxide Absorbed from Tail Gas with Sodium Sulfite, *Chem. Eng.* **78** (27) 43 (1971); Hyne, Methods for Desulfurization of Effluent Gas Streams, *Oil Gas J.* **70** (35) 64 (1972); Barry, Reduce Claus Sulfur Emissions, *Hydrocarbon Process.* **51** (4) 102 (1972); Chalmers, Citrate Process Ideal for Claus Tailgas Cleanup, *Hydrocarbon Process.* **53** (4) 75 (1974).

carga de cualquier desecho líquido, gaseoso o sólido, está reglamentada por leyes federales y locales que deben ser observadas con cuidado. Para cada aplicación particular se deben obtener permisos para la descarga, lo que con frecuencia representa grandes dificultades y gastos considerables.

CONCENTRACIÓN

En la literatura se describen varios tipos de concentraciones para ácido sulfúrico. El ácido débil puede concentrarse hasta que alcance cierta fuerza mayor sumergiendo un serpentín de plomo calentado con vapor en un tanque de plomo, o en uno recubierto con plomo y ladrillo. Se pueden obtener ácido fuerte (de 98%) calentado por debajo marmitas de hierro fundido. Las marmitas no se corroen, siempre y cuando el ácido se mantenga lo suficientemente fuerte. La mayor parte de la concentración de ácido actual se logra en concentraciones con soplado de aire caliente, o en concentradores al vacío en los que se emplea vapor u otros fluidos para transferencia de calor.

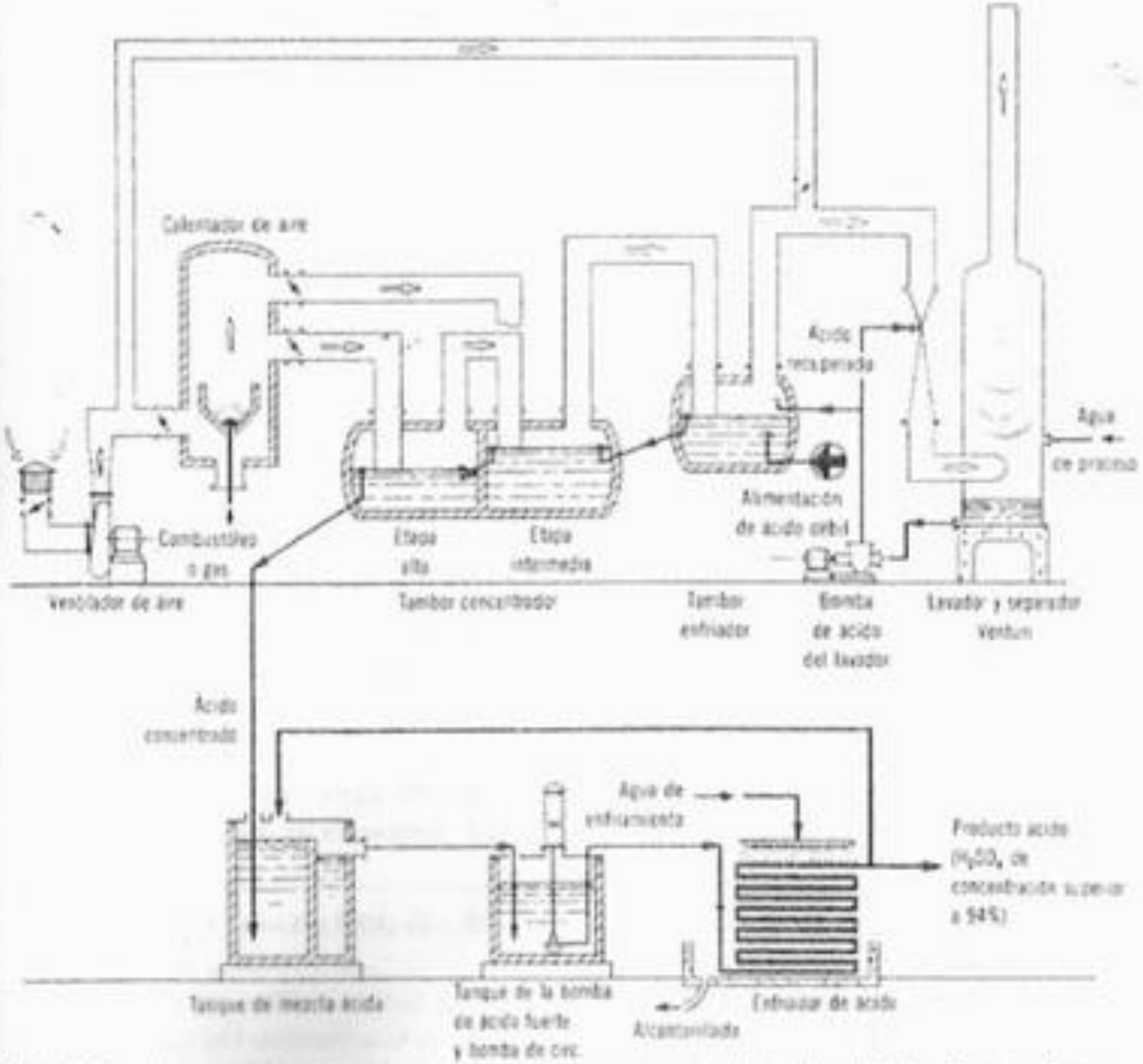


Fig. 19.9. Diagrama de flujo para el proceso de concentración de ácido sulfúrico Chemico Drum. *(Barnard and Burk Group.)*

En la figura 19.9 se muestra un concentrador con soplado de aire.[32] El quemador proporciona gases calientes a más o menos 680°C por medio de la combustión de petróleo o de gas combustible. Estos gases calientes de combustión se lanzan a contracorriente del ácido sulfúrico en dos compartimientos en el tambor concentrador y remueven el agua a medida que burbujean a través del ácido. Los gases de salida a 230 y hasta 250°C, provenientes del primer compartimiento del tambor, pasan al segundo compartimiento junto con una parte de los gases calientes del horno de combustión. Salen a entre 170 y 180°C para entrar a un tambor enfriador de gas, en donde se enfrían a 100 o 125°C al llevar al ácido diluido hasta su punto de ebullición. Como algo del ácido sulfúrico se arrastra como niebla, los gases calientes se pasan a través de un lavador Venturi y un separador ciclónico y se lavan con ácido de alimentación o con agua para eliminar la niebla ácida antes de descargarla a la atmósfera. Esto reduce la niebla ácida hasta quizás 35 mg/m e implica una inversión de capital considerablemente menor que un precipitador electrostático de niebla. Este procedimiento permite obtener un ácido con una concentración final de 93% o apenas ligeramente supe-

[32] Duecker and West, op. cit., p. 340; Smith and Mantius, The Concentration of Sulfuric Acid, *Chem. Eng. Prog.* **78** (2) 78 (1978); Rodger, Developments in the Concentration of Sulfuric Acid, *Chem. Eng. Prog.* **78** (2) 39 (1982).

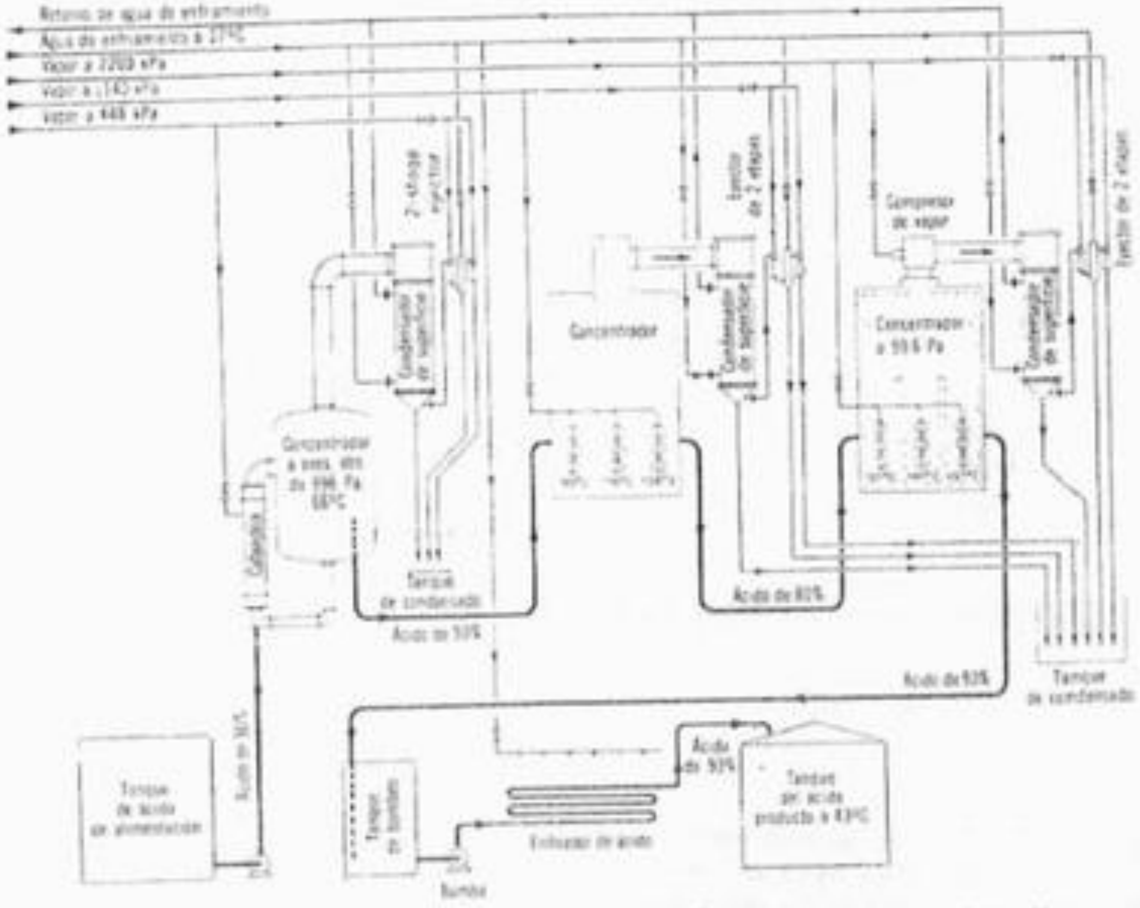


Fig. 19.10. Diagrama de flujo para el proceso de concentración al vacío de ácido sulfúrico Simonson-Mantius (SM). *(Barnard and Burk Group.)*

rior. Los gases calientes, ayudados por la acción oxidante del ácido sulfúrico caliente, también queman muchas impurezas que pueden encontrarse cuando se concentra ácido gastado. Estos concentradores de soplado de aire son, por lo tanto, empleados con mucha frecuencia en la concentración del ácido gastado de la nitración en la fabricación de municiones. Si se está manejando ácido gastado de la purificación del petróleo, el fujo de ácido de todos los compartimientos, desde la parte posterior hasta el frente, pasa a través de un tanque intermedio de almacenamiento, en donde un espumador elimina parte de las impurezas carbonáceas no volátiles. Los compartimientos de concentración del tanque de acero están recubiertos con plomo y con mampostería a prueba de ácido. En este tipo de concentrador se reduce el punto de ebullición del ácido hasta en 60°C para el ácido de 93% por el efecto que tiene el aire caliente al reducir la presión parcial de vapor de agua en el ácido.

Los concentradores al vacío Simonson-Mantius operan a presiones muy bajas, hasta de 675 Pa, y se han utilizado durante mucho tiempo para concentrar ácido sulfúrico hasta una fuerza máxima de 93%. Hay varios tipos para ajustarse a diferentes condiciones y concentraciones diversas. En el proceso de concentración al vacío SM (antes Simonson-Mantius) se emplea vapor en calentadores indirectos de tantalio para evaporar agua del ácido que se mantiene al vacío. El uso del vacío disminuye el punto de ebullición del ácido. Cualquier vapor nocivo que haya sido acarreado fuera de los concentradores es eliminado en los condensadores. No hay vahos ácidos ni neblinas que escapen a la atmósfera. En la figura 19.10 se muestra un diagrama de flujo simplificado para unidad SM estándar.

En la actualidad, la compañía Barnard y Burk, de Mountainside, N.J., ofrece tanto el concentrador de tambor Chemico, como el concentrador SM.

REFERENCIAS SELECTAS

Atmospheric Emissions from Sulfuric Acid Manufacturing Processes, Rep't. 999-AP-13, Manufacturing Chemists Association, 1965.

Duecker, W. W. and J. R. West: *Manufacture of Sulfuric Acid*, Reinhold, New York, 1979.

Fasullo, O.: *Sulfuric Acid: Use and Handling*, McGraw-Hill, New York, 1964.

Meyer, B.: *Elemental Sulfur*, Wiley-Interscience, New York, 1965.

Raymont, E. D.: *Sulfur: New Sources and Uses*, ACS Symposium No. 183, ACS, Columbus, Ohio, 1981.

Sittig, M.: *Catalyst Manufacture, Recovery, and Use*, Noyes, Park Ridge, N.J., 1972.

Sittig, M.: *Sulfuric Acid Manufacture and Effluent Control*, Noyes, Park Ridge, N.J., 1971.

Sulfur and SO_2 Developments, Chemical Engineering Progress Technical Manual, 1971.

Strecher, P. G.: *Hydrogen Sulfide Removal Processes*, Noyes, Park Ridge, N.J., 1972.

Capítulo 20

Ácido clorhídrico y productos químicos inorgánicos diversos

ÁCIDO CLORHÍDRICO O MURIÁTICO

El ácido clorhídrico, aunque no se produce en cantidades tan grandes como el ácid[o] sulfúrico, es un producto químico pesado importante. Las técnicas de producción ha[n] cambiado, y parte del ácido se hace quemando cloro en una atmósfera de hidrógen[o].

El ácido clorhídrico (HCl) es un gas a la temperatura y presión ordinarias. Sus soluciones acuosas se conocen como *ácido clorhídrico* o, si el HCl en solución es del grado comercial, como *ácido muriático*. Los ácidos comerciales comunes son de 18°B[é] (gr. esp. de 1.142) o 27.9% de HCl, de 20°Bé (gr. esp. de 1.160) o 31.5% de HCl, [y] 22°bé (1.179) o 35.2% de HCl,[1] que se venden a 35, 55 y 63 dólares la tonelada, respectivamente, en la costa este. El HCl anhidro se vende en cilindros de acero a un costo considerablemente más elevado debido al costo del cilindro.

HISTORIA El ácido clorhídrico fue descubierto en el siglo XV por Basilo Valentin[o]. La producción comercial del ácido clorhídrico comenzó en Inglaterra cuando se apr[o]bó una legislación que prohibía la descarga indiscriminada del ácido a la atmósfera. Esta legislación obligaba a los productores que empleaban el proceso Lebranc par[a] hacer carbonato de sodio a absorber el ácido clorhídrico de desecho en agua. A medida que se descubrieron más usos para el ácido clorhídrico, se fueron construyend[o] plantas únicamente para su producción.

USOS Y ECONOMÍA Las industrias que emplean más ácido clorhídrico son la de l[os] metales, la química, la de alimentos y la del petróleo. Los expertos industriales estiman que las industrias metálicas consumen alrededor del 47% del ácido vendido. L[os] usos que quedan pueden detallarse en la siguiente forma: manufactura y procesamien[to]

[1] *Chem. Mark. Rep.* May 17, 1982.

to de productos petroquímicos y farmacéuticos, 35% procesamiento de alimentos, 7% acidulación en pozos petroleros, 6% y usos varios, 7%.

La utilización más importante del ácido clorhídrico es para el limpiado del acero (tratamiento de la superficie para eliminar las capas de óxido de la laminación). Hasta antes de 1965, casi todo el acero se limpiaba con ácido sulfúrico, mas el ácido clorhídrico se ha apoderado de este mercado porque reacciona con más rapidez que el sulfúrico con el óxido de la laminación, porque ataca menos base metálica, ya que el acero limpiado tiene una mejor superficie para las operaciones subsecuentes de recubrimiento o de enchapado y porque se producen cantidades mucho menores de licor de lavado de desecho.

PRODUCCIÓN. El ácido clorhídrico se obtiene a partir de cuatro fuentes principales: como un subproducto en la cloración de hidrocarburos aromáticos y alifáticos, de la reacción entre sal y ácido sulfúrico, de la combustión de hidrógeno y cloro, y de operaciones del tipo de la Hargreaves ($4NaCl + 2SO_2 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 2Na_2SO_4 + 4HCl$). Como puede verse en la tabla 20.1, las operaciones del subproducto proporcionan casi el 90% del ácido. El antiguo método de sal y ácido sulfúrico y el más nuevo método de combustión proporcionan la mayor parte del resto. El proceso Hargreaves lo utiliza sólo una compañía.

Reacciones y requerimientos de energía. Los pasos básicos en la producción del ácido como subproducto incluyen la eliminación de cualquier hidrocarburo sin clorar, seguida por la absorción del ácido clorhídrico en agua. Como ejemplo, una cloración usual es la siguiente:

$$\underset{\text{Benceno}}{C_6H_6} + Cl_2 \longrightarrow \underset{\text{Clorobenceno}}{C_6H_5Cl} + HCl$$

Como en la cloración de hidrocarburos alifáticos y aromáticos se desprenden grandes cantidades de calor, se necesita un equipo especial para controlar la temperatura de la reacción.

En el proceso sintético [2] se genera ácido clorhídrico quemando cloro en hidrógeno. La pureza del ácido resultante depende de la pureza del hidrógeno y del cloro. Como ambos gases están disponibles en estado muy puro como subproductos del proceso

[2] ECT, 3d ed., vol. 12, 1980, p. 983.

Tabla 20.1 Producción de ácido clorhídrico en Estados Unidos (en miles de toneladas métricas)

Fuente	1950	1960	1970	1978	1981
Sal y ácido sulfúrico	148	82	113	86	80
Cloro e hidrógeno	100	133	85	161	212
Subproductos y otros	308	658	1614	2245	2042
Total	556	873	1812	2492	2334

FUENTE: Oficina de censos de Estados Unidos.

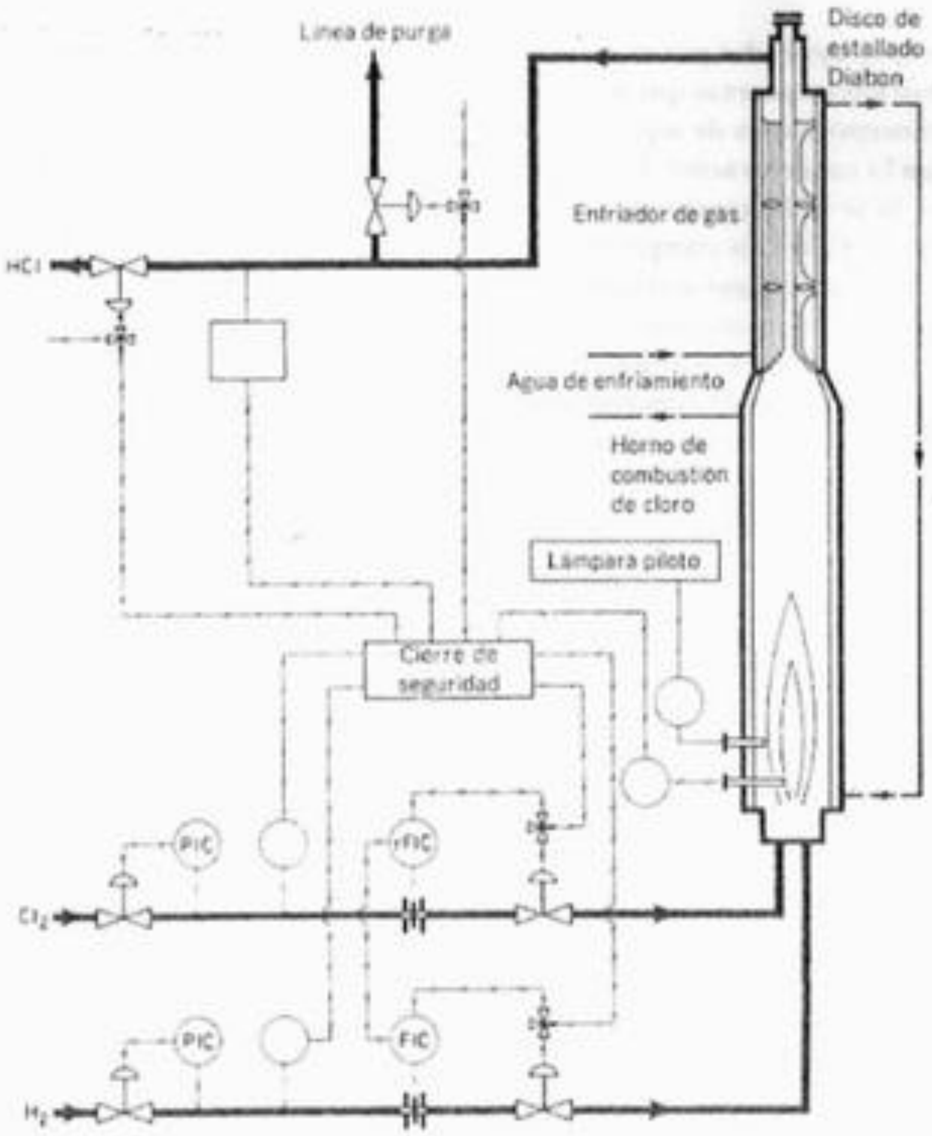


Fig. 20.1. Horno de combustión de cloro. (*SIGRI Elektrographit GMBH.*)

electrolítico para la obtención de sosa cáustica, con este método sintético se produce el ácido clorhídrico más puro del de todos los procesos.

La reacción entre el hidrógeno y el cloro es sumamente exotérmica y se completa en forma espontánea en cuanto se le da inicio. La mezcla de equilibrio contiene alrededor del 4% en volumen de cloro libre. A medida que se enfrían los gases, el cloro libre y el hidrógeno libre se combinan rápidamente, de modo que cuando se alcanzan los 200°C el gas es casi HCl puro. Controlando con cuidado las condiciones de operación, un fabricante puede obtener un gas que contenga 99% de HCl. El gas HCl se purifica más absorbiéndolo en agua, en absorbedor de tantalio o en uno de grafito impermeable o impregnado. La solución acuosa es separada del ácido clorhídrico bajo una ligera presión y se obtiene ácido clorhídrico gaseoso fuerte que se deshidrata hasta ácido clorhídrico de 99.5% enfriándolo a −12°C. Se necesitan grandes cantidades de ácido clorhídrico anhidro para preparar cloruro de metilo, cloruro de etilo, cloruro de vinilio y otros compuestos semejantes.

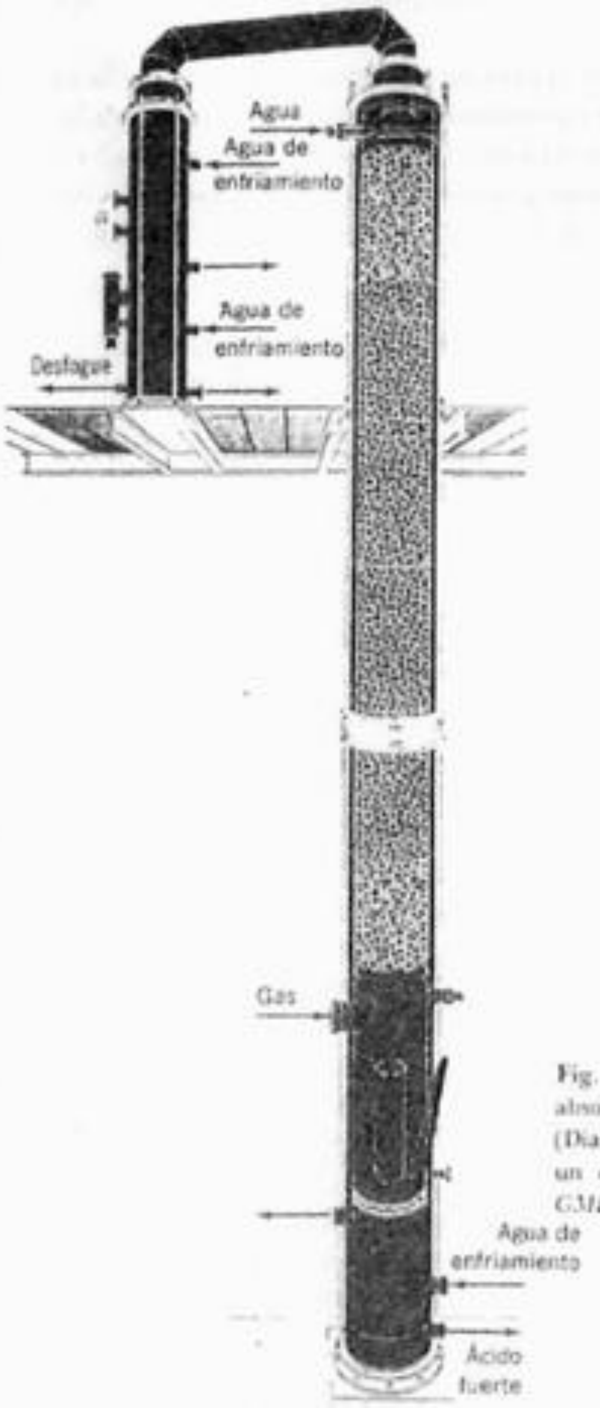


Fig. 20.2. Diagrama de una torre de absorción adiabática, toda de carbón (Diabón), para ácido clorhídrico, y de un enfriador. (*SIGRI Electrographit GMBH*.)

El ácido clorhídrico es extremadamente corrosivo para la mayor parte de los metales, y se debe tener mucho cuidado al elegir los materiales adecuados para la construcción de una planta. La absorción en agua del ácido clorhídrico, hecha por cualquiera de los procesos, libera alrededor de 1625 kJ/kg de ácido clorhídrico absorbido. Este calor[3] debe retirarse en el absorbedor, o la eficiencia disminuye. En la figura 20.2 se muestra el diseño de un absorbedor hecho de grafito.

[3]Naidel, Hydrogen Chloride Production in Graphite Vessels, *Chem. Eng. Prog.* **69** (2) 53 (1973); Hulswitt, Adiabatic and Falling Film Absorption of Hydrogen Chloride, *Chem. Eng. Prog.* **69** (2) 50 (1973).

BROMO

El bromo, miembro de la familia de los halógenos, es un líquido pesado de color oscuro. Es mucho menos común y más caro que el cloro.

HISTORIA. En 1824, 15 años después del descubrimiento del yodo, Balard, un químico francés, descubrió el bromo obteniéndolo de un licor madre dejado después de separar sal de agua de mar por evaporación. La producción, utilizando los depósitos de carnalita de Stassfurt, comenzó en 1865, a partir del $MgBr_2$ en los licores residuales después de extraer $MgCl_2$ y KCl. Actualmente, Ethyl Dow opera la planta más grande en Freeport, Tex. (Fig. 20.3), construida durante la Segunda Guerra Mundial.

USOS Y ECONOMÍA. Cerca del 60% de la producción estadounidense de bromo se emplea en la producción de dibromuro de etileno para fluidos antidetonantes.[4] Este compuesto de bromo impide la formación de depósitos de plomo en los motores, depósitos que de otro modo resultarían del tetraetilo de plomo (TEP). La aparición de los automóviles compactos y de los aviones a reacción ha interrumpido la producción del TEP y del dibromuro de etileno. La Clean Air Act de 1970 establecía normas de calidad de

[4]*Chem. Week* **127** (6) 53 (1980); **128** (12) 26 (1981); *Chem. Mark. Rep.* April 26, 1982; *Chem. Bus.* p. 24, May 3, 1982.

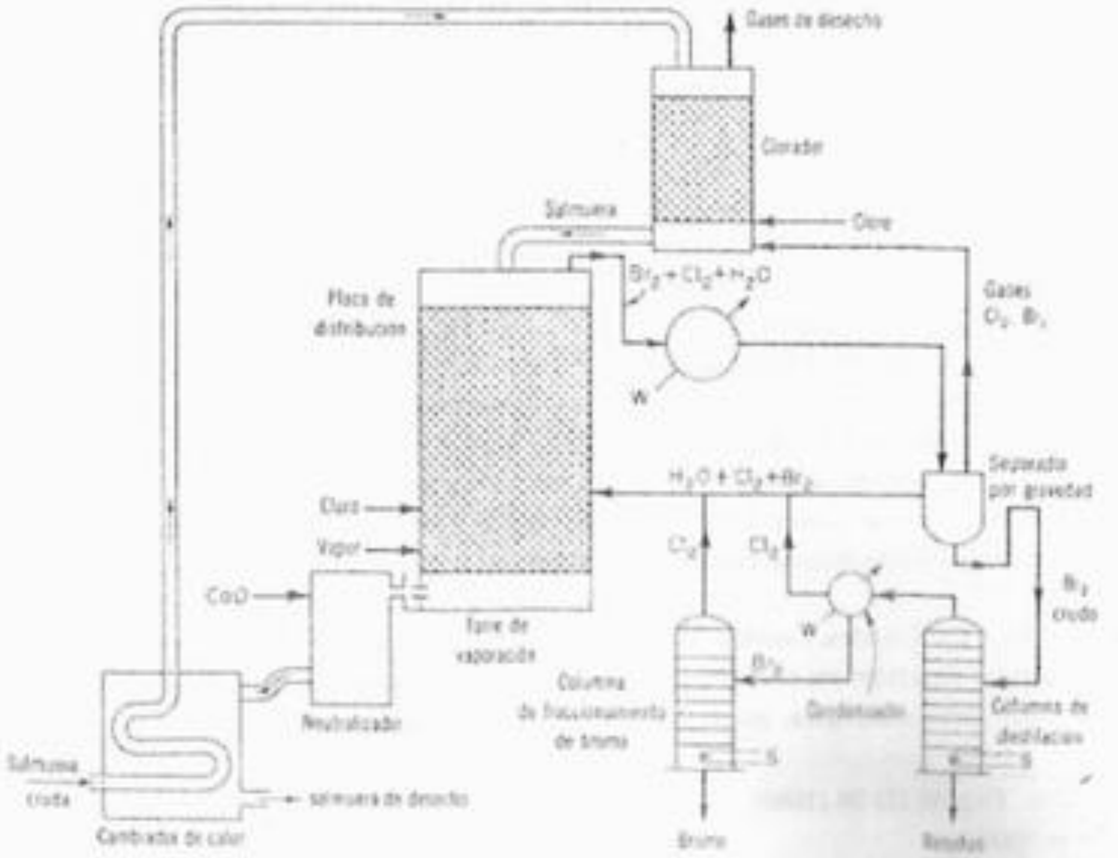


Fig. 20.3. Proceso de vaporización para la manufactura del bromo.

aire que hicieron que la EPA se comprometiera a eliminar entre el 60 y el 65% de los compuestos de plomo antidetonantes de la gasolina para 1979. Esto redujo todavía más la cantidad de bromo utilizada por la industria de la gasolina. En 1981, sólo el 40% de la producción de Estados Unidos se consumía como dibromuro de etileno.

Sin embargo, otros empleos del bromo se han incrementado, pues la mayor parte del bromo se convierte en compuestos orgánicos o inorgánicos. Aunque la demanda de bromo en forma líquida se limitaba en su mayor parte a los reactivos de laboratorio y algunos usos especiales menores, existe un interés actual para su utilización en las piscinas, pues menos de 1 ppm de bromo esteriliza el agua sin causar irritación de los ojos u olores objetables. Entre los principales compuestos inorgánicos están los bromuros alcalinos, que se emplean mucho en fotografía y como sedantes relativamente seguros en medicina. Los bromuros metálicos se utilizan para los fluidos terminales en los lodos para la perforación de pozos petroleros y ahora constituyen casi el 20% de la producción de bromo.

El ácido bromhídrico se parece al clorhídrico, pero es un disolvente más eficaz para los minerales; por ejemplo, tiene un punto de ebullición superior y una acción reductora más fuerte. El bromuro de metilo (empleado como insecticida, rodenticida y agente de metilación) y los colorantes de bromoíndigo, son compuestos orgánicos importantes. Tanto el bromuro de metilio como el dibromuro de etilio están encontrando un empleo creciente como fumigadores de suelo y de semillas. El bromuro de etilio se emplea sobre todo como agente etilador en la síntesis de productos farmacéuticos (Cap. 40). El bromo se emplea también en la preparación de colorantes, desinfectantes, agentes incombustibles y compuestos extinguidores del fuego. Los retardadores de llamas han sido los que han obtenido mayor porcentaje entre los usos más nuevos. A medida que las normas para los retardadores de flama se vuelven más estrictas, los productos de bromo ganan una parte creciente del mercado. En 1981, el 25% del bromo se utilizó en dicho campo (Cap. 16). Un nuevo uso prometedor es en las luces de linternas de rayo sellado para automóvil, en las que se emplea un elemento de tungsteno más bromo o más yodo en una unidad de plástico. El bulbo de halógeno emite una luz más brillante, más blanca, y tiene un 25% de mayor distancia de visibilidad eficaz que la unidad usual de vidrio.[5] Antes de la Primera Guerra Mundial, Alemania abastecía aproximadamente tres cuartas partes del total de la producción mundial (1125 t).[5a] Para 1929, la producción total de Estados Unidos era de 2886 t, más 7.65 t que se importaban. Desde 1938 no se han recibido importaciones. En 1952 se produjeron 70 290 t (con un valor de $50 millones de dólares) en este país, y en 1981 se produjeron aproximadamente 170 000 t. El precio del bromo en mayo de 1982 era de 55 a 66 centavos por kilogramo a granel, y de 1.90 dólares por kilogramo en tambores. Estados Unidos es el mayor productor a nivel mundial e Israel es el segundo, seguido por el Reino Unido y la República Federal Alemana.

PRODUCCIÓN. En Estados Unidos, la materia prima principal es el agua de mar, en la que el bromo aparece en concentraciones de 60 a 70 ppm. También se fabrica a partir de salmueras naturales, en donde su concentración puede elevarse hasta 1300

[5] *Mater. Eng.* **92** (5) 56 (1980).

[5a] t = 1000 kg.

ppm. En Alemania se produce a partir de licores de desecho resultantes de la extracción de sales de potasa de los depósitos de carnalita de Stassfurt, que antes era la principal fuente mundial de bromo. Otros países tienen las siguientes fuentes. Italia extrae el bromo de uno de sus lagos interiores más grandes; la U.R.S.S., del agua del lago Saksky en Crimea; Francia, de depósitos en Alsacia, e Israel del Mar Muerto, la más rica fuente conocida.

Bromo de agua de mar.[6] Se elaboró un proceso para la extracción de una pequeña cantidad de bromo sacándolo por soplado de aire del agua de mar clorada, de acuerdo con la ecuación

$$2NaBr + Cl_2 \rightarrow 2NaCl + Br_2\uparrow$$

Producción a partir de salmueras.[7] En el agua de mar, en la que la concentración de bromo es relativamente diluida, el aire ha probado ser el agente de soplado más económico. Sin embargo, en el tratamiento de fuentes de bromo relativamente ricas, como las salmueras, resulta más satisfactorio extraer el vapor de bromo por vaporización (Fig. 20.3). El proceso original de vaporización fue desarrollado por los alemanes para procesar los depósitos de Stassfurt y, con modificaciones, todavía se emplea ahí, así como en Israel y en Estados Unidos. En el proceso se incluye un precalentamiento de la salmuera a 90°C en un cambiador de calor, haciéndola bajar luego por una torre cloradora. Después de una cloración parcial, la salmuera fluye hacia una torre de vaporización, en la que se le inyecta vapor por el fondo y se introduce el cloro remanente. El vapor que contiene halógeno se condensa y se separa por gravedad. La capa superior de agua y halógeno se regresa a la torre de vaporización, y la capa inferior de halógeno crudo (en la que predomina el bromo) se separa y se purifica. El *bromo crudo* de cualquiera de los procesos precedentes puede purificarse por redestilación o haciendo pasar los vapores sobre limaduras de hierro, que retienen la impureza de cloro. Los bromuros alcalinos constituyen una importante proporción del bromo producido. No pueden hacerse por la acción de la sosa cáustica sobre el bromo, ya que también se producen hipobromitos y bromatos. El proceso de Van der Meulen consiste en un tratamiento del bromo con carbonato de potasio en presencia de amoniaco.

$$3K_2CO_3 + 3Br_2 + 2NH_3 \rightarrow 6KBr + N_2 + 3CO_2 + 3H_2O$$

YODO

HISTORIA Y MATERIAS PRIMAS. En 1811 Courtois, un fabricante de salitre de París, obtuvo un bello vapor violeta de yodo a partir de los licores madre, residuos de la recristalización de ciertas sales. Después se halló que el yodo existía en forma casi gene-

[6] Véase CPI2 para descripción; *Chem. Met. Eng.* **46** 771 (1939); ECT, 3d. ed., vol. 4, 1978, p. 226.

[7] Para diagrama de flujo, véase ECT, 2ed., vol. 3, 1964, P. 760.

ral en la naturaleza. Está presente como yodatos (0.05 a 0.15%) en los depósitos de nitro de Chile. Aparece en el agua de mar, a partir de la cual ciertas algas marinas lo extraen y concentran dentro de sus células. El yodo se ha preparado a partir de las cenizas de estas algas marinas,[8] que se ha practicado durante años en Escocia, Noruega, Normandía y Japón. Las fuentes actuales de este elemento, por lo que concierne a Estados Unidos, son los campos de nitrato de Chile, los pozos de salmuera en Michigan, Oklahoma y Japón, lo que abastece un consumo total de alrededor de 3900 t/año.

USOS Y ECONOMÍA. Todo el yodo que se utiliza en Estados Unidos, excepto el 9%, se convierte directamente en compuestos químicos.[9] El mayor uso particular, 41% del total, está en la fabricación de compuestos orgánicos. 21% se emplea para detener yoduro de potasio, 9% para yoduro de sodio, y 20% para otros compuestos inorgánicos. El yodo se utiliza como catalizador en la cloración de compuestos orgánicos y en química analítica para la determinación de los llamados *números de yodo* para los aceites. El yodo para usos medicinales, fotográficos y farmacéuticos suele estar en forma de yoduros alcalinos, preparados por intermedio de yoduro ferroso. Además de emplearlo en todo lo anterior, el elemento se emplea también en la manufactura de ciertos colorantes y como germicida. Los derivados yodados simples de hidrocarburos, como el yodoformo, tienen acción antiséptica. Los compuestos orgánicos que contienen yodo se han utilizado como emulsificantes del hule, antioxidantes químicos, colorantes y pigmentos. Durante muchos años, el yoo producido en Chile dominaba el mercado y controlaba el precio, que se había fijado en dólares por kilogramo. Con el desarrollo del yodo de salmuera de pozos petroleros en el sudoeste de Estados Unidos, el precio del yodo se redujo a aproximadamente 4.80 dólares por kilogramo. Japón se ha convertido recientemente en el mayor productor mundial de yodo. En 1971, Japón produjo más de tres veces la cantidad producida por Chile, y en 1980 más del 50% de la producción mundial total. Estados Unidos produce menos del 30% de la cantidad que emplea. El precio en 1981 era de 15.90 dólares por kilogramo. Cinco de las plantas de manufactura de yodo en Japón han sido construidas desde 1970. Los problemas ecológicos pueden afectar seriamente su producción a largo plazo, a medida que el control del suelo y las reglamentaciones sobre la disposición de residuos se hagan más estrictas, pero al menos una de las compañías cuenta con plantas que satisfacen los requisitos ambientales.

FLÚOR Y PRODUCTOS QUÍMICOS DEL FLÚOR

El flúor, un gas amarillo verdoso pálido de la familia de los halógenos, es el elemento no metálico con mayor actividad química. Existe en forma combinada y ocupa el segundo lugar por su abundancia entre los halógenos, sólo después del cloro. Los principales minerales de importancia comercial que contienen flúor son el espatoflúor, la fluorapatita (véase superfosfatos) y la criolita

HISTORIA. El flúor fue descubierto por Scheele en 1771, pero sólo hasta 1886 fue aislado por H. Moissan, después de más de 75 años de grandes esfuerzos por parte de varios experimentadores. Los refrigerantes de freón, desarrollados en 1930, fomentaron el desarrollo comercial del ácido fluorhídrico anhidro y estimularon el crecimiento de esta nueva industria, que fue reconocida al principio de la Segunda Guerra Mundial,[10] debido en gran medida a la demanda de UF_6 para la separación isotópica y para los freones.

USOS Y ECONOMÍA. El flúor elemental es costoso y tiene un empleo comparativamente limitado. El elemento se emplea para hacer hexafluoruro de azufre (SF_6) para los aislamientos de alto voltaje y para preparar el hexafluoruro de uranio. El flúor se utiliza directamente o combinado con metales de peso molecular más alto (cobalto, plata, cerio, etc.) y halógenos (cloro y bromo) para las fluoraciones orgánicas y para la creciente producción de fluorocarburos. La mayor producción de compuestos de flúor corresponde al ácido fluorhídrico (anhidro y acuoso) usado en la producción de "alquilatos" para la manufacturación de gasolinas y de freón, para refrigerantes y latas de aerosol. También se emplea en la preparación de fluoruros inorgánicos, de flúor elemental, y de muchos compuestos orgánicos con y sin flúor. El ácido fluorhídrico acuoso se emplea en las industrias del vidrio, de los metales y del petróleo, así como en la manufactura de muchos fluoruros inorgánicos y ácidos. Tres de los plásticos menos usuales entre los conocidos son (Cap. 34) el Teflón, un producto de la polimerización del tetrafluoroetileno, y el Fluoreteno Kel y F, productos formados por la polimerización de los clorofluoroetilenos.

La producción de ácido fluorhídrico ha aumentado rápidamente para estar a la par con estos empleos variados y en expansión.[11] En 1939 se produjeron 6878 t; en 1963, 117 045 t, y en 1981, 328 000 t. El ácido fluorhídrico se vende a 1.23 dólares kilogramo en la forma anhidra (en carros tanque) y a 1.58 el kilogramo como solución al 70% (en tambores). Alrededor del 42% del ácido fluorhídrico producido se utiliza para preparar fluorocarburo, y un tercio del total va a la industria del aluminio, donde la criolita sintética, fluoruro de sodio y aluminio, es uno de los constituyentes principales del electrólito. También se consume en la fusión y en la refinación del aluminio secundario. Otros empleos del ácido fluorhídrico se encuentra en las industrias de los metales y del petróleo.

PRODUCCIÓN. El *gas flúor* se genera por la electrólisis del KHF_2[12] en condiciones variadas de temperatura y de composición de electrólito.

[8] Dyson, Chemistry and Chemotherapy of Iodine and Its Derivatives, *Chem. Age* **22** 362 (1930).

[9] *Minerals Yearbook 1980*, vol. 1, Dept. of the Interior, 1981, p. 937; *Chem. Week* **127** (20) 44 (1980); *Chem. Eng. News* **60** (24) 12 (1982).

[10] Finger, Recent Advances in Fluorine Chemistry, *J. Chem. Ed.* **28** 49 (1951); ECT, 3d ed., vol. 10, 1980, p. 630.

[11] *Chem. Mark. Rep.* July 20, 1981.

[12] ECT, 3d ed., vol. 10, 1980, p. 644. Diagrama de flujo para la producción y licuefacción del flúor.

Tanto el *ácido fluorhídrico acuoso* como el *anhidro* se preparan en hornos calentados por la siguiente reacción endotérmica:

$$CaF_2 \text{ (espatoflúor)} + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 + 2HF$$

El ácido fluorhídrico gaseoso, caliente, se absorbe en agua o se licua; se emplea refrigeración para obtener el producto anhidro necesario para la manufactura de fluorocarburos y para otros usos. Aunque el ácido fluorhídrico es corrosivo, se pueden manejar concentraciones de 60% y más en acero a tamperatura más bajas; también se utiliza plomo, carbono y aleaciones especiales en los equipos de proceso.

FLUOROCARBUROS. Se trata de compuestos de carbono, flúor y cloro con muy poco o nada de hidrógeno. Los flourocarburos que contienen dos o más flúors en un átomo de carbono se caracterizan por su gran inercia y estabilidad químicas. Su volatilidad y densidad son mayores que las de los hidrocarburos correspondientes. En 1980 se produjeron más de 360×10^6 kg de fluorocarburos: los refrigerantes consumieron 46%; los agentes sopladores de espuma, 20% los disolventes, 16%; los fluoropolímeros, 7% y los propelentes de aerosoles, menos del 1%.[13]

Antes de 1974, los propulsores de aerosoles constituían el mayor mercado (52%) como uso final para los fluorocarburos. En 1974, algunos científicos de la Universidad de california, en Irvine, formularon la hipótesis de que los clorofluorocarburos utilizados como propulsores de aerosoles ascenderían al fin hasta la alta atmósfera, donde reaccionarían con la capa de ozono que protege a la tierra de los rayos ultravioleta. Una reducción en la capa de ozono podría permitir que más rayos ultravioleta alcanzaran la tierra y causaran un cambio en los patrones climáticos globales y un aumento en los cánceres de la piel. Esta hipótesis dio como resultado la entrada de proyectos de ley al congreso de Estados Unidos, así como varias legislaturas estatales para prohibir la producción, venta y empleo de aerosoles que contuvieran clorofluorocarburos. En 1975 se aprobó esta ley. Se formaron comités de estudios para determinar el efecto real de estos compuestos sobre la capa de ozono, pero el "susto" causó un decremento agudo en el número de contenedores de aerosoles con fluorocarburos en 1976, comparados con los de 1974. En 1978, la Environmental Protection Agency prohibió su empleo en contenedores de aerosoles, pero algunos nuevos estudios están poniendo en duda la posición original de que los fluorocarburos solos sean los responsables de la disminución de la capa de ozono de la atmósfera terrestre.[14]

El empleo del flúor para refrigerantes requiere el 46% de la producción, y la parte restante se destina a más de 100 aplicaciones importantes distintas, entre los que se incluyen plásticos, películas, el atmósferas, lubricantes, agentes para el tratamiento de textiles, disolventes y productos extinguidores de incendios. Los fluorocarburos se obtienen a partir de hidrocarburos clorados, haciéndolos reaccionar con ácido fluorhídrico anhidro con un catalizador de pentacloruro de amonio. Los fluorocarburos tri-

[13] *Chem. Mark. Rep.* Aug. 24, 1981.

[14] Fluorocarbons Are an Issue Again, *Chem. Bus.* June 1, 1981; *Chem. Week* **130** (5) 16 (1982).

clorofluorometano, diclorodifluorometano y clorodifluorometano constituyen el 90% de la producción de flourocarburos.

$$CCl_4 + HF \xrightarrow{SbCl_5} CCl_3F + HCl$$
$$CCl_4 + 2HF \xrightarrow{SbCl_5} CCl_2F_2 + 2HCl$$

El difluoromonoclorometano se elabora sustituyendo cloroformo por el tetracloruro de carbono:

$$CHCl_3 + 2HF \xrightarrow{SbCl_5} CHClF_2 + 2HCl$$

El proceso de fluorocarburos que se muestra en la figura 20.4 puede dividirse en las siguientes secuencias coordinadas:

El ácido fluorhídrico anhidro y el tetracloruro de carbono (o cloroformo) se burbujean a través del catalizador de pentacloruro de amonio fundido. Estas reacciones son ligeramente endotérmicas y se llevan a cabo en un reactor a presión atmosférica, con chaqueta de vapor, a una temperatura entre 65 y 95°C.

La mezcla gaseosa de fluorocarburo y clorocarburo sin reaccionar se destila para separar y reciclar el clorocarburo a la reacción.

El ácido clorhídrico de desecho es eliminado por absorción es agua.

Las últimas trazas de ácido clorhídrico y cloro son eliminadas en una torre de lavado con un producto caústico.

FLUOROSILICATOS O SILICOFLUORUROS. Una fuente potencial importante de compuestos de flúor es la roca fosfórica, que al ser procesada, da subproductos recuperables de flúor. En 1962, Stauffer Chemical anunció sus planes para la producción de ácido fluorhídrico a partir de esta fuente.[15] En el proceso húmedo para la producción

[15] Véase Cap. 16 Industrias del fósforo

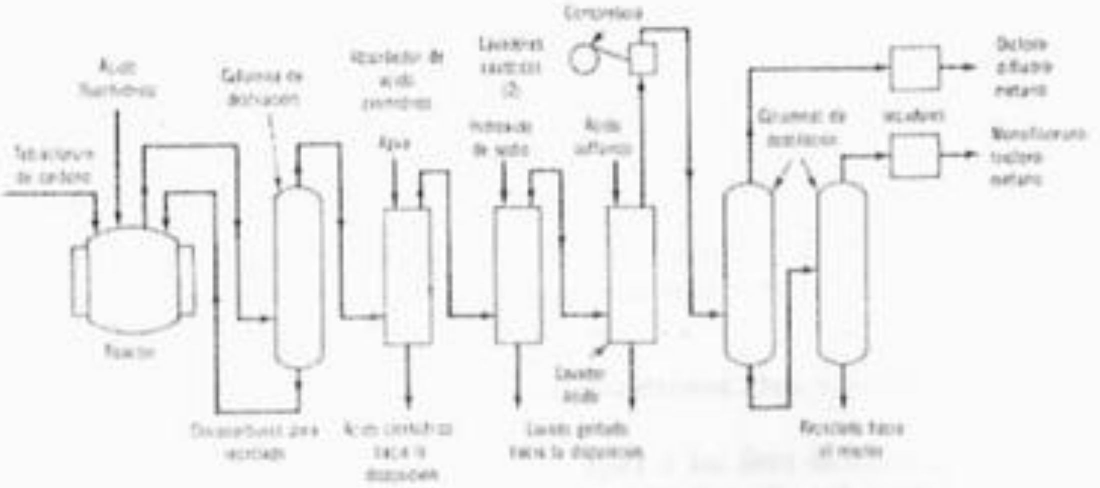


Fig. 20.4. Producción de un fluorocarburo. [*Chem. Eng.* 72 (2) 93 (1965).]

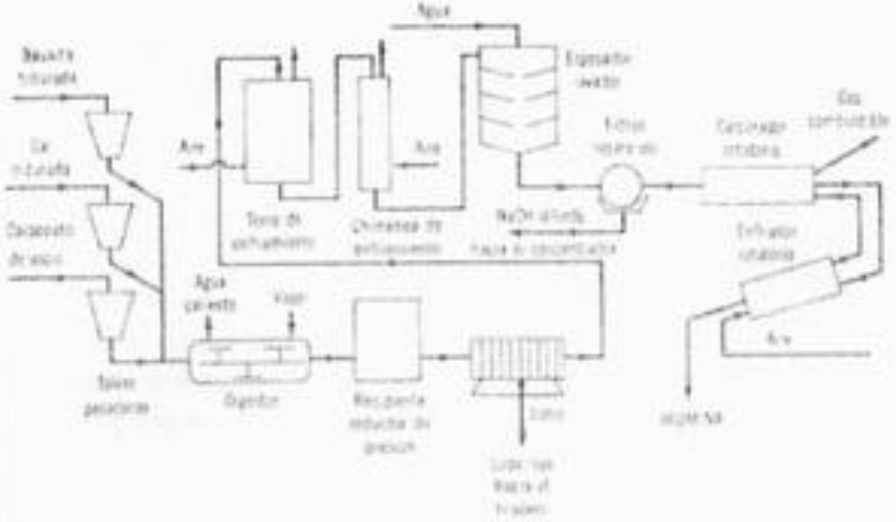
de superfosfatos (Cap. 16) se desprende una mezcla tóxica de compuestos de flúor, en la que predominan el tetrafluoruro de silicio, el ácido fluorhídrico y el ácido fluorosilícico (H_2SiF_6). Esta mezcla se hace pasar a través de unas torres de absorción en agua, produciéndose ácido fluorosilícico y un precipitado de sílice. El licor de H_2SiF_6 se concentra hasta que alcanza concentraciones comerciales (generalmente de 30 a 35%) por reciclado o por destilación. Un empleo importante para este ácido está en la fluoración de abastecimiento municipales de agua y también en la industria cervecera como desinfectante para los recipientes de cobre y de latón. También se emplea como conservador, en el enchapado, como endurecedor de concreto y en la manufactura de sales silicofluoruros. La sal más común, el *silicofluoruro de sodio* (Na_2SiF_6) se prepara por la reacción del cloruro o el carbonato de sodio sobre el ácido. Se utiliza como insecticida, producto de lavandería, agente fundente y opacador, y así como agente protector, magnesio, zinc, cobre y bario se preparan también por neutralización y encuentran muchos usos en la industria.

ALÚMINA

USOS Y ECONOMÍA. Anualmente se producen grandes cantidades de alúmina para la producción de aluminio metálico (Cap. 14). En 1980, el 90% de la materia prima, *bauxita*, se obtuvo de fuentes extranjeras.[16] Jamaica, Haití, República Dominicana, Surinam, Guyana, Guinea y Australia son los países de los que Estados Unidos importa bauxita. El consumo total fue de 15.6 ½ 10^6 t, y alrededor del 96% se destinó a la producción de alúmina; entre los empleos menores están los abrasivos, la manufactura de productos químicos, refractarios y fibras cerámicas.

PRODUCCIÓN. En la figura 20.5 se muestra el procedimiento esencial en la producción de alúmina, que puede dividirse en los pasos siguientes:

[16] *Minerals Yearbook 1980*, vol. 1, Dept. of the Interior, 1981, p. 115.



La bauxita, un mineral que contiene alrededor de 55% de óxido de aluminio y menos de 7% de sílice, se tritura y se muele en húmedo hasta 100 mallas.

La bauxita finamente dividida se disuelve bajo presión y se calienta en digestores Bayer con una solución de sosa cáustica concentrada gastada, proveniente de un ciclo previo, y con suficiente cal y carbonato de sodio. Se forma aluminato de sodio, y la sílice disuelta se precipita como silicato de sodio y aluminio.

El residuo sin disolver (lodo rojo) se separa de la solución de alúmina por filtración y lavado, y es enviada a la recuperación. Se emplean espesores y filtros Kelly o de tambor.

La solución de aluminato de sodio filtrada se hidroliza hasta obtener hidróxido de aluminato por enfriamiento.

El hidróxido de aluminio se calcina por calentamiento a 980°C en un horno rotatorio.

La alúmina se enfría y se manda a las plantas de reducción.

La sosa cáustica diluida y filtrada del hidróxido de aluminio de concentra para volverla a utilizar.

El lodo rojo puede volver a emplearse para la recuperación de cantidades adicionales de alúmina.

Se han anunciado otros procesos para producir alúmina, basados en otros minerales, aparte de la bauxita. En un proceso mexicano (llamado proceso U.G.), se emplea alunita, un sulfato hidratado de aluminio y potasio. Se asegura que es capaz de producir alúmina pura de 99% a partir de alunita con un contenido de entre 10 y 15%, solamente de alúmina, comparada con la bauxita, que contiene 50% de alúmina. La alunita se tritura, se deshidroxila por calentamiento a 750°C, se muele y se trata con amoniaco acuoso. El hidrato de alúmina se quita por filtración y los sulfatos de potasio y de aluminio se recuperan del filtrado y se venden como fertilizantes. El hidrato de alúmina de trata con gas de dióxido de azufre y el sulfato de aluminio resultante se convierte en alúmina por calentamiento en un horno.[17]

En el proceso francés Pechiney-Ugine Kuhlman se tratan arcillas y pizarras con ácido sulfúrico concentrado. Se añade ácido clorhídrico durante la etapa de cristalización para formar cloruro de alumino que cristaliza con facilidad. Se debe manajar mucha materia prima porque las arcillas y las pizarras tienen un contenido de alúmina inferior al de la bauxita.[18]

Otros métodos incluyen el tratamiento de las arcillas con ácido nítrico (Bureau of Mines) y la electrólisis continua del cloruro de alumino (Alcoa).

SULFATO DE ALUMINIO Y ALUMBRES

La manufactura de alumbres ocasiona sólo un paso adicional al proceso del sulfato de aluminio. Esto, junto con el hecho de que los empleos del sulfato de aluminio y de los

[17] Parkinson, Alumina From Alunite, *Eng. Min. J.* 175 (8) 75 (1974).

[18] Alumina Producers Look to Alternate Raw Materials, *Chem. Eng.* 81 (9) 98 (1974); Patterson, Aluminum from Bauxite, Are There Alternatives? *Am. Sci.* 65 345 (1977); Barclay and Peters, New Sources of Alumina, *Min. Cong. J.* 62 (6) 29 (1976).

alumbres son similares y que, en gran medida, los compuestos son intercambiables, justifica su exposición concurrente. El término *alumbre* se ha aplicado en forma muy libre. Un alumbre verdadero es un sulfato doble de aluminio o cromo y un metal monovalente (o un radical, como el amonio). El sulfato de aluminio es muy importante desde el punto de vista industrial y, aunque no es un sulfato doble, con frecuencia se le llama alumbre, o bien alumbre de los fabricantes de papel. El alumbre es conocido desde los tiempos antiguos. En los escritos del antiguo Egipto se menciona su empleo como mordente para el tinte preparado con raíz de rubia y en ciertas preparaciones médicas. Los romanos lo usaban par proteger contra el fuego sus máquinas de sitio, y es probable que lo prepararan a partir de alunita, $K_2Al_6(OH)_{12}(SO_4)_4$, que es muy abundante en Italia.

USOS Y ECONOMÍA. Los alumbres se utilizan en el tratamiento de agua y a veces en el teñido, aunque en gran medida han sido reemplazados en estas aplicaciones por el sulfato de aluminio, que tiene un mayor equivalente de alúmina por unidad de peso. Desde el punto de vista farmacéutico, el sulfato de aluminio se emplea en solución diluida como astringente y antiséptico suave para la piel. Su aplicación única más importante en la clarificación del agua, en la que consume más de la mitad de la cantidad total que se fabrica. El aluminato de sodio, que es básico, se usa a veces son sulfato de aluminio, que es ácido, para producir mas flócosa de hidróxido de aluminio:

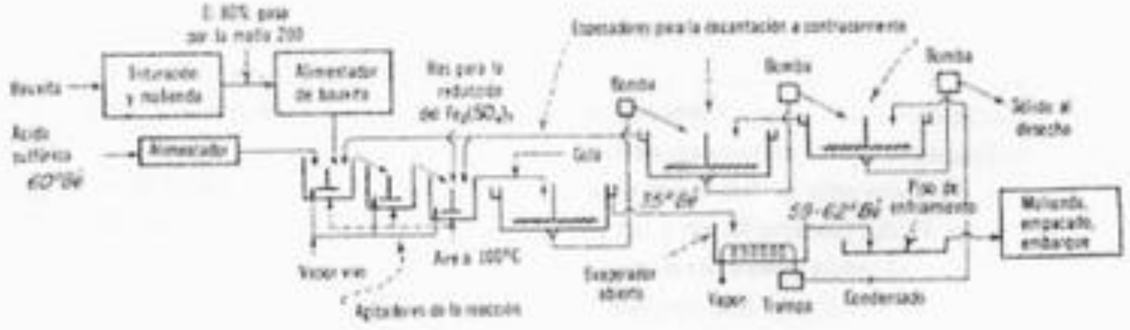
$$6NaAlO_2 + Al_2(SO_4)_3 + 12H_2O \rightarrow 8Al(OH)_3 + 3Na_2SO_4$$

El segundo lugar en importancia lo ocupa la aplicación del sulfato de aluminio en el encolado del papel. Reacciona con un resinato de sodio para formar el resinato de aluminio insoluble. Para el encolado del papel, el sulfato de aluminio debe estar libre de ion férrico, o el papel se decolorará. Los iones ferrosos no son dañinos, ya que forman un resinato soluble prácticamente incoloro que, sin embargo, representa una pérdida de resinato. Una pequeña cantidad de sulfato de aluminio se consume en la industria de los colorantes como mordente. Entre otros usos se incluyen la manufactura de productos químicos, la modificación del concreto, preparaciones farmacéuticas, jabones y grasas, soluciones extinguidoras de incendios, curtiduría y aislantes de celulosa. El alumbre de sosa, o sulfato de aluminio, se emplea en algunos polvos de hornear. En 1981 se produjeron 1 085 000 t de sulfato de aluminio comercial.[19]

PRODUCCIÓN. Prácticamente todos los alambres y el sulfato de aluminio se hacen en la actualidad a partir de bauxita, por la reacción con ácido sulfúrico de 60°Bé. Otras fuentes posibles de alumbres son la pizarras y otros materiales que contienen alúmina, como las arcillas. En la figura 20.6 se representa la manufactura del sulfato de aluminio.[20] La bauxita se muele hasta que el 80% pasa la malla 200; enseguida se lleva a unos tanques de almacenamiento. La reacción ocurre en tanques de acero recubiertos

[19] *Chem. Eng. News* **60** (24) 33 (1982).

[20] *Chem. Eng. Prog.* **70** (1) 55 (1974) (diagrama de flujo para el alumbre de Allied Chemical Corp.); ECT, 3d ed., vol. 2, 1978, p. 218.



Para producir 1 t de "alumbre" con 17% de Al_2O_3 se requieren los siguientes materiales y servicios:

Bauxita (55% Al_2O_3)	338 kg	Carbón (vapor)	380 kg
H_2SO_4 (60°Bé)	575 kg	Electricidad	115 MJ
Ceniza negra (70% BaS)	6.6 kg	Mano de obra directa	1.6 horas-hombre
Cola en escamas	0.2 kg		

Fig. 20.6. Manufactura del sulfato de aluminio por el proceso Dorr. NOTA: Una variante común de este diagrama de flujo consiste en el empleo de una batería de tanques de reacción y de sedimentación combinados, en vez de los agitadores y los espesadores.

con plomo, en donde los reactantes se mezclan muy bien y se calientan con la ayuda de agitadores y vapor vivo. Esots reactores se operan en serie. En el último reactor se añade de sulfuro de bario en forma de ceniza negra para reducir el sulfato férrico hasta el estado ferroso y para precipitar el hierro. La mezcla de los reactores a través de una serie de espesores, operados a contracorriente, que remueven la materia no disuelta y lavan perfectamente el desecho, de manera que, al descartarlo, ya no contenga prácticamente alumbre. La solución de sulfato de aluminio clarificado se concentra en un evaporador abierto, calentado con serpentines de vapor, de 35 a 59 o 62° Bé. El licor concentrado se vacía en charolas planas, en donde se enfría y se solidifica completamente. La torta sólida se rompe y se muele para poder empacarla. En otros procedimientos ligeramente modificado se utilizan, en vez de reactores y espesadores, tanques combinados de reacción y de sedimentación. En la planta de Dalecarlia, que emplea un filtro rápido de arena y que abastece de agua a la ciudad de Washington, D.C., se prepara su propio filtro de alumbre. En este caso, la concentración del licor sería un gasto innecesario; por lo tanto, el sulfato de aluminio se hace y se usa en solución acuosa. Para fabricar los diferentes alumbres verdaderos, sólo es necesario añadir el sulfato del metal monovalente a la solución diluida de sulfato de aluminio en la cantidad adecuada. Por concentración de la solución mezclada, seguida de enfriamento, se producen los cristales de alumbre.

CLORURO DE ALUMINIO

El cloruro de aluminio es un sólido blanco cuando está puro. Cuando se calienta se sublima y, en presencia de humedad, el cloruro de aluminio anhidro se descompone parcialmente desprendiendo ácido clorhídrico. Esta sal fue preparada por primera vez

por Oersted en 1825, haciendo pasar cloro por encima de una mezcla de alúmina y carbón, para formar vapores de cloruro de aluminio. En la actualidad se utiliza básicamente el mismo proceso en la preparación comercial del cloruro de aluminio. El precio, en 1913, era de 3.30 dólares el kg y el proceso actual es de 1.00 dólar por kg en lotes por carga de vagón.

USOS. Debido a que los métodos modernos de producción han reducido el precio del cloruro de luminio, ha encontrado aplicación en las industrias del petróleo y en varias fases de la tecnología de la química. El cloruro de aluminio es un catalizador en la alquilación de las parafinas y de los hidrocarburos aromáticos por las olefinas, y también en la formación de cetonas complejas, aldehídos y derivados de ácidos carboxílicos. En 1980 se manufacturaron 25 000 t de cloruro de aluminio anhido. El cloruro de aluminio anhidro se produce sobre todo por la reacción del vapor de cloro sobre aluminio fundido.[21] El cloro se alimenta por debajo de la superficie del aluminio y el producto se sublima y se recoge por condensación. Estos condensadores enfriados por aire son cilindro de acero verticales, de paredes delgadas, con fondos cónicos. Los cristales de cloruro de aluminio se forma en las paredes del condensador y se recogen periódicamente, se tritura, se muelen, se tamizan y se empacan en contenedores de acero.

SALES DE COBRE

El sulfato de cobre[22] es el compuesto más importante de ese metal, y se produjeron más de 29 000 t en 1976. Se conoce comúnmente como *vitriolo azul* y se prepara por la acción del ácido sulfúrico sobre óxido cúprico o sobre minerales de sulfuros. Su naturaleza venenosa se utiliza en la mezcla fungicida de Burdeos que se forma mezclando una solución de sulfato de cobre con lechada de cal. Ocasionalmente se añade sulfato de cobre a los tanques de agua para matar las algas. Se emplea en el enchapado y encuentra aplicaciones de menor importancia como mordente, germicida y agente en el grabado. Algunos compuestos de cobre se añaden a las pinturas contra la suciedad que se emplean en el fondo externo de los barcos.

COMPUESTOS DE MOLIBDENO

Aunque el mayor empleo del molibdeno está en la metalurgia, las aplicaciones químicas constituyen un segmento de usos diversificados en crecimiento rápido. Aproximadamente el 10% de la producción total de molibdeno, que es más de 51 000 t/año, se utiliza en compuestos.[23] El bisulfuro de molibdeno se dispersa en grasas y en aceites para lubricación; en acarreadores volátiles, se emplea para formar recubrimientos secos de lubricante. El molibdato de sodio es un inhibidor de la corrosión especialmente

[21] ECT, 3d ed., vol. 2, 1978, p. 209.

[22] ECT, 3d ed., vol. 7, 1979, p. 97.

[23] *Minerals Yearbook 1980*, vol. 1, Dept. of Interior, 1981, p. 103.

eficaz en las superficies de aluminio y se disuelve en las soluciones enfriadoras para proteger los bloques de los motores de aluminio en los automóviles.[24] Entre las sales de molibdeno que se utilizan como catalizadores están el molibdato de cobalto para el tratamiento del hidrógeno de fracciones de petróleo para desulfuración, y los fosfomolibdatos para promover la oxidación. Los compuestos que se emplean para colorante son los molibdatos de sodio, de potasio y de amonio. Con los colorantes básicos se emplea ácido fosfomolíbdico. El pigmento conocido como *naranja de molibdeno* es un cristal mixto de cromato de plomo y molibdato de plomo. El molibdato de sodio, u óxido molíbdico, se añade a los fertilizantes como un elemento benéfico en estado de trazas. Los molibdatos de zinc y de calcio sirven como pigmentos inhibidores para proteger los recubrimientos y la pintura en los metales sujetos a atmósferas corrosivas. Los compuestos utilizados para producir una mejor adherencia de los esmaltes son el trióxido de molibdeno y los molibdatos de amonio, sodio, calcio, bario y plomo. La materia prima mineral es la molibdenita que al tostarse, produce un trióxido de molibdeno de grado técnico con una pureza entre 80 y 90%.

SALES DE BARIO

Los compuestos de bario más comunes que existen en la naturaleza son el carbonato mineral, o witherita, que es bastante abundante en Inglaterra, y el sulfato, o barita, que es común en ciertas secciones de Estados Unidos, cuya fuente más importante de barita es Nevada, pero hay minas en muchos otros estados. La República Federal Alemana se ha convertido en el mayor abastecedor extranjero de carbonato de bario en el mercado de Estados Unidos. Una fuente nueva es China, y este país puede volverse abastecedor de importancia en el futuro. La producción estadounidense en 1980 fue de 2×10^{3} t, y las importaciones fueron de 17×10^{3} t.

USOS.[25] Las aplicaciones de los compuestos de bario son variado e importantes. Cada año se consumen más de 3×10^{6} t de barita. Más del 90% se emplea para lodos en la perforación de pozos. El *carbonato de bario* se emplea a veces como agente neutralizador para el ácido sulfúrico y, debido a que tanto el carbonato como el sulfato de bario son insolubles, no se introducen iones de bario contaminantes. La aplicacion anterior se encuentra en la industria de los colorantes sintéticos. En la industria del vidrio se utiliza el 28% del carbonato de bario producido, y los productores de ladrillos y arcillas emplean el 35%. Cuando se añade carbonato de bario a la arcilla empleada para fabricar ladrillos, aquél inmoviliza al sulfato de calcio y evita que salga a la superficie de los ladrillos, ya que esto produce una decoloración blancuzca en ella. Entre los empleos diversos están los cinescopios de TV, y también se utiliza como fundente para los productos cerámicos. La witherita se usa principalmente para preparar otros com-

[24] Vukasovich, Sodium Molybdate Corrosion Inhibition, *Lubr. Eng.* 36 (12) 709 (1980), *Mod. Paint Coat.* 70 (2) 45 (1980).

[25] *Minerals Yearbook 1980*, vol. 1, Dept. of the Interior, 1981 p. 103; *Chem. Week* 129 (6) [illegible]

puestos. El *sulfato de bario* es un pigmento blanco útil (Cap. 24), particularmente en forma de precipitado, como blanco fijo. Se emplea como relleno para papel, hule, linoleum y encerado. Debido a su opacidad para los rayos X, el sulfato de bario, en una forma purificada, es importante en las fotografías de contorno del tracto digestivo. La industria de las pinturas es el mayor consumidor único de compuestos de bario. Las soluciones de sulfuro de bario y de sulfato de zinc se mezclan para dar un pigmento barato, pero bueno, *lithopone*, tal como se describe en el capítulo 24. El clorato y el nitrato de bario se utilizan en pirotecnia para producir una llama verde. El cloruro de bario se aplica cuando se necesita un compuesto soluble de bario. El sacarato de bario lo emplea una gran compañía de azúcar de remolacha para recuperar azúcar de las melazas descartadas (Cap. 30).

PRODUCCIÓN. La preparación de sales solubles de bario es simple cuando hay witherita disponible. Los únicos pasos necesarios son el tratamiento con el ácido apropiado, la filtración para eliminar las impurezas insolubles, y la cristalización de la sal. Puesto que hay poca witherita en Estados Unidos, las sales de bario se preparan a partir de barita. La reducción a alta temperatura del sulfato de bario con que produce sulfuro de bario soluble en agua, que se lixivia después. Por tratamiento del sulfuro de bario con el reactivo químico apropiado se obtiene la sal de bario deseada. La purificación del producto se complica por las impurezas introducidas en el choque. El carbonato y el sulfato de bario puros se hacen por precipitación de soluciones de sales de bario solubles en agua. Gran cantidad de barita se muele, se lava con ácido, se lixivia y se seca para producir un pigmento barato, o un relleno para papel o para hule, o se convierte en blanco fijo.

SALES DE ESTRONCIO

Los usos de las sales de estroncio resultan pequeños comparados con las cantidades totales consumidas, pero son importantes; entre ellos está la llama roja de los fuegos pirotécnicos, la de los mecheros de señalización para camiones y las "señales luminosas" para ferrocarriles, las balas trazadoras, los mecheros de señales militares, así como los imanes permanentes para cerámica. El carbonato de estroncio se emplea mucho como agente protector contra los rayos X en el vidrio plano frontal de los cinescopios de televisión y no tiene alternativa comercial. En Estados Unidos existen depósitos de estroncio de baja graduación, pero no se utilizan en forma corriente; se importa celestita de alta graduación de México y del Reino Unido. Este mineral (sulfato de estroncio) se muele finamente y se convierte a carbonato hirviéndolo con una solución de carbonato de sodio al 10% con un rendimiento casi cuantitativo:

$$SrSO_4 + Na_2CO_3 \rightarrow SrCO_3 + Na_2SO_4$$

A partir de las reacciones entre el carbonato de estroncio y los ácidos apropiados, se obtienen diferentes sales.

SALES DE LITIO

Durante la Segunda Guerra Mundial, el hidruro de litio se hacía reaccionar con agua de mar para producir una fuente conveniente, con peso ligero, de hidrógeno, para inflar los equipos de rescate en el aire y el mar. El interés en los compuestos de litio creció entre 1945 y 1960, cuando la Atomic Energy Comission compró grandes cantidades de hidrógeno de litio presumiblemente para usarlo en la producción de bombas de hidrógeno.[26] La terminación de estos contratos dejó un exceso importante, que a su vez fomentó nuevos usos comerciales. La mayor reserva de litio conocida en el mundo se encuentra en el distrito de King's Mountain, en Carolina del Norte. En la actualidad, gran parte de la producción de óxido de litio en el mundo de economía libre proviene de esta fuente como espodumeno ($Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$). Existen sólo dos productores de litio y de sales de litio en Estados Unidos: la Foote Mineral Co. y la Lithium Corp. of America. La compañía Foote produce litio a partir del mineral en Carolina del Norte y de las salmueras subterráneas en Nevada. Toda la producción de la Lithium Corp. es de las fuentes de Carolina del Norte. En 1980, Estados Unidos produjo 6480 t del equivalente en litio metálico, y exportaron el 33% del total.[27]

USOS. El carbonato, el más empleado de los compuestos de litio, se utiliza en la producción de litio metálico, fritas y esmaltes. Junto con el fluoruro de litio, sirve como aditivo para la criolita en la producción electrolítica del aluminio primario con línea de marmitas. La adición de un 2.5 a un 3.5% de carbonato de litio al baño electrolítico causa la formación de una mezcla eutéctica que disminuye la temperatura del baño, el consumo de energía y la velocidad de volatilización de las sales de fluoruros. Este uso constituye el 33% del litio producido en Estados Unidos.[28] Las grasas con base de litio, y con frecuencia el estearato, representa un gran mercado. Estos lubricantes son eficientes dentro del gran intervalo de temperatura de −51 a 160°C. El hidróxido de litio es un componente del electrólito en las baterías alcalinas y se emplea en la eliminación del dióxido de carbono en los submarinos y en las cápsulas espaciales. La salmuera de bromuro de litio se emplea para acondicionamiento de aire y para deshumidificación. El hipoclorito es un blanqueador seco que se utiliza en las lavanderías comerciales y domésticas. El cloruro de litio tiene demanda para las baterías de baja temperatura y para el bronceado del aluminio. Entre otros usos para los compuestos de litio está la catálisis, la manufactura de vidrio y, desde luego, la energía nuclear. Un uso más nuevo para el carbonato de litio es como fármaco para el tratamiento de maniacos depresivos. La Food and Drug Administration (FDA) aprobó su empleo para el tratamiento de desórdenes mentales en 1970.[29]

[26]El hidróxido de litro de AEC para la venta está desprovisto del isótopo litio 6.

[27]ECT, 3d ed., vol. 14, 1981, p. 450; *Minerals Yearbook 1980*, vol. 1, Dept. of the Interior, 1981, p. 519.

[28]Stinson, Lithium Producers Gear Up for Bright Future, *Chem. Eng. News* **59** (43) 11 (1981); *Chem. Eng. News* **59** (42) 10 (1981); *Chem. Week* **128** (10) 19 (1981).

[29]*Chem. Week* **110** (10) 41 (1972).

PRODUCCIÓN. Ya que el espomudeno es, con mucho, el mineral más importante, se presenta la producción del carbonato del litio a partir de dicho mineral. El mineral espomudeno (beneficiado hasta 3 a 5% de Li_20) se convierte de la forma alfa a la beta por calentamiento a más de 1000°C. La forma alfa no es atacada por el H_2SO_4 caliente. La forma beta se trata como sigue;

$$\text{exceso } Li_2O\cdot Al_2O_3\cdot 4SiO_2 + H_2SO_4 \xrightarrow[\text{horno rotatorio}]{250°\text{-}300°C} H_2O\cdot Al_2O_3\cdot 4SiO_2 + Li_2SO_4$$

El sulfato de litio, soluble en agua, se lixivia y se hace reaccionar con carbonato de sodio para producir carbonato de litio. Varias sales se derivan del carbonato, como se indica:

$$Li_2CO_3 + Ca(OH)_2 + 2H_2O \rightarrow CaCO_3 + 2LiOH\cdot H_2O \xrightarrow{\Delta} 2LiOH$$

$$Li_2CO_3 + 2HCl \rightarrow H_2O + CO_2 + 2LiCl(\textit{solución}) \xrightarrow{\Delta} 2LiCl(\textit{anhidro})$$

$$2LiCl(\textit{anhidro}) \xrightarrow{\text{electrólisis}} 2Li + Cl_2\uparrow \xrightarrow{H_2} 2LiH \xrightarrow{2NH_3} 2LiNH_2 + 2H_2\uparrow$$

COMPUESTOS DE BORO

Los minerales importantes de boro que existen en la naturaleza son la colemanita ($Ca_2B_6O_{11}\cdot 5H_2O$), el tincal ($NA_2B_4O_7\cdot 10H_2O$), y la boracita ($2Mg_3B_8O_{15}\cdot MgCL_2$). No obstante, las salmueras que contienen boro y la kernita, o rasorita ($Na_2B_4O_7\cdot 4H_2O$), son también algunas fuentes en Estados Unidos.

Tabla 20.2 Consumo de minerales y de compuestos de boro en Estados Unidos (toneladas métricas de contenido de óxido de boro)

Uso final	1980	1981
Aislante de fibra de vidrio	81 265	94 082
Retardadores de llama		
Aislante celulósico	45 612	31 179
Otros	1 182	2 545
Fibras de vidrio, grado textil	45 814	52 268
Vidrio de borosilicatos	40 732	40 000
Jabones y detergentes	24 179	26 452
Esmaltes, fritas, capas vidriadas	12 090	10 635
Agricultura	14 271	15 090
Metalurgia	6 000	6 182
Aplicaciones nucleares	454	364
Empleos varios	43 905	23 090
Vendidos a distribuidores. Uso final desconocido	33 540	36 815
Consumo total*	349 000	338 780

*Es posible que los datos no sumen los totales mostrados porque se han redondeado en forma independiente.

FUENTE: *Minerals Yearbook 1981*, vol. 1, Dept. of the Interior, 1982, p. 146

USOS. El bórax (tincal), $Na_2B_4O_7\cdot 10H_2O$, es el compuesto industrial más importante del boro. En la tabla 20.2 se lista el consumo de minerales y compuestos de boro en Estados Unidos. El uso único más importante está en la manufactura de los aislantes de fibra de vidrio. El ácido bórico (H_3BO_4) es un ácido débil que tiene algún empleo en la manufactura de capas vidriadas y de esmaltes en alfarería. Sus usos principales son como retardador de llama para los aislantes celulósicos, en la manufactura de los vidrios de borosilicato y en las fibras de vidrio de grado textil.

PRODUCCIÓN. Todos los minerales de boro en Estados Unidos, así como las salmueras que se emplean comercialmente en la producción de compuestos de boro están en California. Tres cuartas partes de los boratos producidos de esta manera provienen de una mina a cielo abierto en el condado Kern. Boratos de sodio hidratados, crudos y refinados, así como ácido bórico hidratado, son producidos por la U.S. Borax and Chemicals Corp., a partir de kernita y tincal extraídos en Boro, Calif. Una nueva planta (1980) en Boro, produce 180 000 t/año de ácido bórico a partir de kernita. El mineral se tritura y se mezcla hasta tener un contenido constante de B_2O_3. El mineral mezclado se introduce en la planta de disolución y se mezcla con un licor caliente reciclado. El licor y los finos insolubles se introducen en un espesor primario. Hay cuatro etapas de espesamiento que opera a contracorriente. Los licores fuertes se cristalizan en un cristalizador continuo al vacío.[30]

En la Kerr-McGee Chemical Corp., se usa un proceso que incluye el uso de un solvente orgánico para extraer el bórax de las salmueras del Lago Searles.[31] véase las figuras 17.1 y 17.2.

El ácido bórico se extrae con queroseno que lleva un agente quelante patentado, todavía no del conocimiento público, pero que probablemente es un poliol alifático de cadena de longitud intermedia, en un sistema de mezclador-sedimentador. En un segundo sistema de mezclador-sedimentador, se separan los boratos del quelato por medio de ácido sulfúrico diluido. La fase acuosa con ácido bórico, sulfato de potasio y sulfato de sodio, se purifica mediante un tratamiento con carbón y se evapora en dos cristalizadores-evaporadores; del primero, se separa ácido bórico puro, y del segundo, una mezcla de sulfato de sodio y de potasio.

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS
BIBLIOTECA
CIUDAD UNIVERSITARIA

COMPUESTOS DE TIERRAS RARAS

Los elementos químicos que tienen números atómicos entre 58 y 71 son tan cercanamente idénticos en sus propiedades que sólo pueden separarse con dificultad y en grupo se conocen como *tierras raras*,[32] nombre inapropiado, puesto que no son ni raras ni tierras. Los compuestos de lantano, de itro y de escanio se incluyen con frecuencia en

[30] *Minerals Yearbook 1980*, vol. 1, Dept. of the Interior, 1981, p. 133

[31] ECT, 3d ed., vol. 4, 1978, p. 67; Shreve, Organic and Other Non-aqueous Solvents as Processing Media for Making Inorganic Chemicals, *Ind. Eng. Chem.* 49 836 (1957)

[32] *McGraw-Hill Encyclopedia of Science and Technology*, 5th ed., vol. 11, McGraw-Hill, New York, 1982, p. 401

este grupo, así como las tierras raras actínidas (los elementos desde el 89 y más altos). El cerio y el torio son los más importantes desde el punto de vista comercial. Aunque las tierras raras existen en ciertos minerales nativos de las Carolinas, estos minerales no han podido competir con las arenas monazitas, más ricas, que se encuentran en Brasil y en Travancore-Cochin, India. La separación preliminar se logra por clasificación hidráulica, y en este caso el material valioso es más denso que la fracción sin valor. Los concentrados se lixivian con ácido sulfúrico caliente de una fuerza superior a los 66°Bé, y los compuestos metálicos de tierras raras se precipitan por dilución de la solución de ácido sulfúrico. El lantano y el cerio se separan por cristalización fraccionada, y los otros se separan por un proceso de extracción líquido-líquido o por procesos de intercambio iónico.

La Molycorp, Inc. ha desarrollado un proceso de extracción por disolventes para la producción en grandes cantidades de los óxidos de lantano, cerio, gadolinio, terbio, praseodimio, neodimio, itrio y europio. El mineral bastnasita, extraído en California, se concentra por flotación de espuma en caliente y después se sujeta a la extracción por disolventes.[33]

La industria del vidrio es el mayor consumidor de compuestos de tierras raras, sobre todo como óxidos para el pulido rápido del vidrio plano, así como para el equipo óptico de precisión y anteojos. Los óxidos de itrio y de europio se utilizan en grandes cantidades como sustancia fosfórica para pantallas de TV. Cantidades menores de estos compuestos de emplean para colorear, decolorar y opacificar vidrio. Otros usos incluyen el vidrio absorbente del ultravioleta, ciertos vidrios con alto contenido de plomo con una estabilidad incrementada frente a la radiación, cinescopios de color, lásers y pantallas intensificadoras de rayos X. Los fluoruros y los óxidos se consumen en la producción de electrodos de carbón para ignición de arco de gran intensidad y para un buen equilibrio de color. Más de 300 t del siliciuro de tierras raras, conocido como *metal misch*, se usó en aceros de baja aleación y alta resistencia en 1980. El torio es de interés en las reacciones nucleares.

DICROMATO DE SODIO

El material inicial para la manufactura del dicromato de sodio y de otros compuestos de cromo es la cromita, un óxido de cromo y hierro que contiene aproximadamente 50% de Cr_2O_3, y para completar el balance, FeO, Al_2O_3, SiO_2, y MgO principalmente. No existen depósitos de cromita en alto grado en Estados Unidos, y la mayor parte del mineral empleado en la industria química se importa de la U.R.S.S. Se consume mucho dicromato de sodio como material inicial para obtener, por reducción de glucosa, las soluciones de sales de cromo empleadas en curtido de pieles con cromo (Cap. 25) y en el teñido mordente de cromo de las telas de lana. Ciertos pigmentos, como el cromato amarillo de plomo, se fabrica básicamente a partir de dicromato de sodio, así como también los óxidos verdes para los pigmentos de cerámica. Más de la mitad del cromo entra en el campo de los metales, como el acero inoxidable, y en otras aleaciones con alto contenido de cromo y para el enchapado de otros metales con cromo,

[33]*Minerals Yearbook 1980*, vol. 1, Dept. of the Interior, 1981, p. 669.

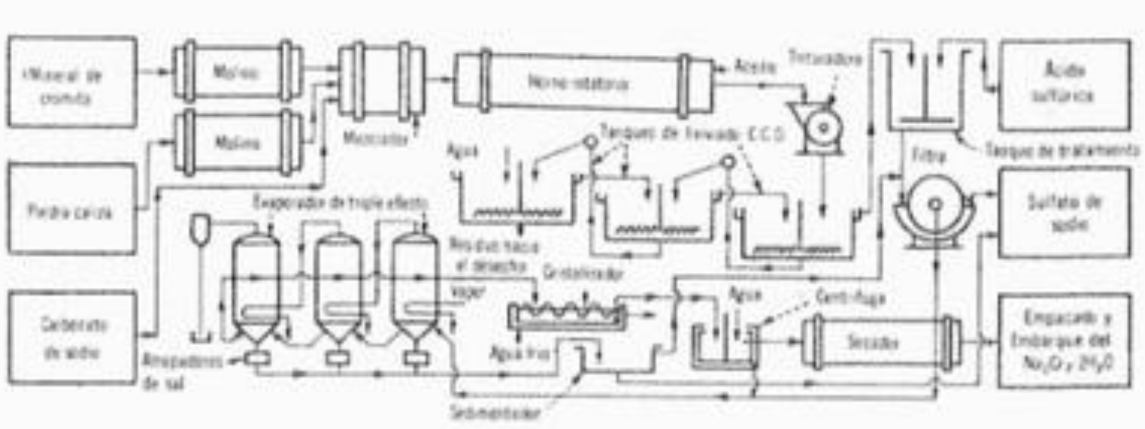
con lo que se establece un balance dividido en forma aproximadamente igual para refractarios de cromo y productos químicos de cromo.

El mineral se muele a 200 mallas, se mezcla con caliza molida y carbonato de sodio, y se tuesta, aproximadamente, a 1200°C en una atmósfera fuertemente oxidante. La masa sintetizada se tritura y se lixivia con agua caliente para separar el cromato de sodio soluble. La solución se trata con ácido sulfúrico en cantidad suficiente para convertir el cromato en dicromato, formando como resultado sulfato de sodio. La mayor parte del sulfato de sodio cristaliza en estado anhidro de la solución caliente durante la acidificación, y la parte restante se separa en los evaporadores al concentrar la solución de dicromato. La solución saturada y caliente de dicromato se pasa del evaporador al cristalizador, y de ahí a la centrífuga y al secador (Fig. 20.7).

PERÓXIDO DE HIDRÓGENO

El peróxido de hidrógeno (agua oxigenada) es el compuesto peróxido más utilizado. Originalmente se producía por la reacción entre el peróxido de bario y el ácido sulfúrico para ser empleado como antiséptico, pero tanto el proceso como el uso han sido sustituidos.

USOS. Entre las aplicaciones del peróxido de hidrógeno se incluyen la oxidación de los tintes para decoloración comercial, la manufactura de productos químicos orgánicos y algunos peróxidos, así como la generación de energía. Las aplicaciones en el blanqueo consumen más de la mitad del peróxido de hidrógeno producido. Entre éstas están el



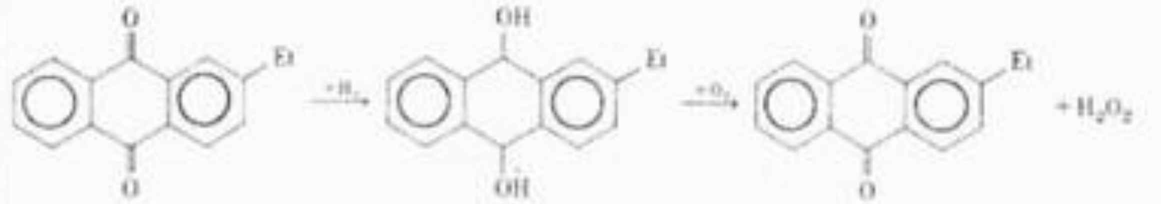
Para producir 1 t de dicromato de sodio y 0.66 t de sulfato de sodio anhidro, se requieren los siguientes materiales y servicios:

Mineral de cromita	1.1 t	Combustóleo	0.52 t
Piedra caliza	1.65 t	Vapor	5 t
Carbonato de sodio	0.88 t	Electricidad	1980 MJ
Ácido sulfúrico, 66°Bé	0.5 t	Mano de obra directa	15 horas-hombre

Fig. 20.7. Diagrama de flujo para la manufactura del dicromato de sodio a partir de mineral de cromo.

blanqueado de la madera, también el blanqueado en las fábricas de textiles de prácticamente todas las fibras de madera y de celulosa, así como el de grandes cantidades de productos sintéticos, y el blanqueado en las plantas de papel y de pulpa, de la madera y de la pulpa química. La ventaja del peróxido de hidrógeno en el blanqueado está en que no deja residuos y, por lo general, da como resultado una blancura excelente en el producto, con poco o ningún *deterioro* de la materia orgánica que se blanquea. Entre las aplicaciones orgánicas está la manufactura de epóxidos y glicoles a partir de hidrocarburos insaturados del petróleo, terpenos y aceites grasos naturales. Los productos resultantes son valiosos, plastificantes, estabilizadores, diluyentes y disolventes para plásticos vinílicos y formulaciones para recubrimientos protectores. Las concentraciones entre 90 y 100% representan una fuente autocentrada de energía que no deja residuos o gases corrosivos, ideal para unidades especializadas de propulsión para aeronaves, proyectiles, torpedos y submarinos. Entre los nuevos usos está el de fuente de oxígeno en los tratamientos de agua residuales municipales e industriales y como oxidante en la extracción por solución *in situ* de minerales de uranio de baja graduación.

PRODUCCIÓN.[34] En todas las plantas productoras de peróxido de hidrógeno construidas a partir de 1957 se utiliza la autooxidación de la antraquinona. La quinona se hidrogena hasta hidroquinona empleando níquel Raney, o paladio, como catalizador. Una oxidación subsecuente con aire produce peróxido de hidrógeno y regenera la quinona. Las reacciones pueden ejemplificarse con la 2-etilantraquinona, fácilmente oxidable.



El peróxido de hidrógeno se extrae con agua y se concentra, y la quinona se recicla para su reconversión en hidroquinona. En un segundo proceso orgánico se usa alcohol isopropílico líquido, que se oxida a temperaturas y presiones moderadas hasta convertirlo en peróxido de hidrógeno y acetona como coproducto:

$$(CH_3)_2CHOH + O_2 \rightarrow (CH_3)_2CO + H_2O_2$$

Después de la destilación de la acetona y del alcohol sin reaccionar, el peróxido de hidrógeno residual se concentra.

En un proceso electrolítico más antiguo se producía peróxido de hidrógeno por la oxidación anódica de radicales sulfato para formar peroxidisulfatos intermediarios.[35] El electrólito de ácido sulfúrico tiene una eficiencia de corriente escasa (70 a 75%), pe-

[33] *McGraw-Hill Encyclopedia of Science and Technology*, 5th ed., vol. 6, McGraw-Hill, New York, 1982, p. 747.
[34] *Du Pont Innovation* **5** (1) 5 (1973); ECT, 3d ed., vol. 13, 1981, p. 12.

ro el empleo de sulfato de amonio causa problemas de cristalización, por lo que se usa una mezcla para obtener una eficiencia de corriente de 80% o más, sin que con esto se bloquee la celda con la formación de cristales. El electrólito se alimenta a una celda típica mantenida a 35°C o menos, con un ánodo de platino metálico:

$$2H_2SO_4 = H_2S_2O_8 + H_2$$

El producto de la celda, por ejemplo el persal perácido, y el ácido sulfúrico en agua, se someten a hidrólisis a temperaturas entre 60 y 100°C para producir peróxido de hidrógeno, como se muestra en las siguientes reacciones simplificadas:

$$H_2S_2O_8 + H_2O = H_2SO_4 + H_2SO_5$$
$$H_2SO_5 + H_2O = H_2SO_4 + H_2O_2$$

El proceso electrolítico requiere que el electrólito se purifique continuamente y también implica altos requerimientos de capital y energía. Por lo tanto, no puede competir económicamente con el proceso de oxidación de la antraquinona.

REFERENCIAS SELECTAS

Banks, R. E.: *Fluorocarbons and Their Derivatives*, 2d ed., Elsevier, New York, 1970.
Chambers, R. D.: *Fluorine in Organic Chemistry*, Wiley-Interscience, New York, 1973.
Cotton, F. A. and G. Wilkinson: *Advanced Inorganic Chemistry*, 4th ed., Wiley-Interscience, New York, 1980.
Downs, A. J. and C. J. Adams: *The Chemistry of Chlorine, Bromine, Iodine and Astatine*, vol. 7, Pergamon, Oxford, 1975.
Fort, D. B. J., D. W. Beudry, D. W. Jones, and K. A. Gschneidner, Jr.: *The Rare Earths in Modern Science and Technology*, Plenum, New York, 1980.
Hanson, L. P.: *Organoboron Technology*, Noyes, Park Ridge, N.J., 1975.
Hudlicky, M.: *Chemistry of Organic Fluorine Compounds*, Halsted-Wiley, New York, 1976.
Kelley, R. C. and W. E. Clark (eds.): USAEC Report TID4100, Suppl. 42, CAPE-55, 1967.
Riccles, R.: *Future Inorganic Growth 1970–1980*, Noyes, Park Ridge, N.J., 1967.

Capítulo 21

Industria nuclear

En los primeros años de este siglo, Wilhelm Ostwald, un afamado fisicoquímico, propuso la hipótesis de que la energía, y no la masa, es la base fundamental de la materia. A pesar de esta opinión, sus colegas siguieron enseñando durante varias décadas que era la conservación de la masa junto con la energía. Becquerel descubrió la radiactividad en 1898, y la existencia de los isótopos se demostró alrededor de 1900. Estos descubrimientos marcaron el camino hacia los procesos nucleares. Las reacciones en las que participan núcleos atómicos mostraron que la materia podía transformarse en energía.[1] La fisión del átomo fue demostrada por Fermi, seguido por Meitner y Frisch. La fisión del uranio en dos fragmentos casi iguales produce una enorme cantidad de energía que se manifiesta como calor acompañado por la emisión de neutrones y de rayos gamma, con la desaparición simultánea de una cantidad de masa correspondiente, de acuerdo con la bien conocida ecuación de Einstein $e = mc^2$. Estos descubrimientos se aplicaron en la práctica en forma de una reacción sostenida, en cadena, bajo la dirección de Fermi, en la Universidad de Chicago el 2 de diciembre de 1942, utilizando un reactor nuclear, o pila, de grafito y uranio, con una masa crítica de unas cuantas toneladas de uranio y dióxido de uranio extraordinariamente puros. El dióxido de uranio sumamente puro que se utilizó, así como todo el primer uranio puro metálico, se manufacturaban purificándolo mediante extracción con éter de nitrato de uranio hexahidratado. Esta purificación de materiales inorgánicos con disolventes orgánicos representó un enfoque sumamente eficaz para la manufactura de sales inorgánicas de alta pureza.

La fisión controlada genera calor que puede utilizarse para producir vapor que impulse motores primarios, generando así electricidad. La radiación producida durante la fisión puede usarse también para la síntesis de varios isótopos de elementos.

Excepto la energía proveniente del Sol, todas las fuentes mundiales de energía son finitas y agotables, y se están agotando. El carbón, el petróleo de esquistos, el petróleo, el lignito y la turba han recibido la influencia del Sol y han estado almacenados durante milenios, pero se están consumiendo rápidamente. Probablemente, los petróleos y el carbón deberían conservarse como materias primas que se emplearan en las industrias de procesos, ya que utilizarlos como combustibles no es apropiado ni resulta benéfico, a largo plazo, para la humanidad. La amplia distribución del uranio (y del torio), adecuada para tener siglos de generación de calor y de electricidad[2], resulta una circuns-

[1] Glasstone, *Sourcebook on Atomic Energy*, 3d ed., Van Nostrand, New York, 1967.
[2] ECT, 3d ed., vol. 16, 1981, p. 138.

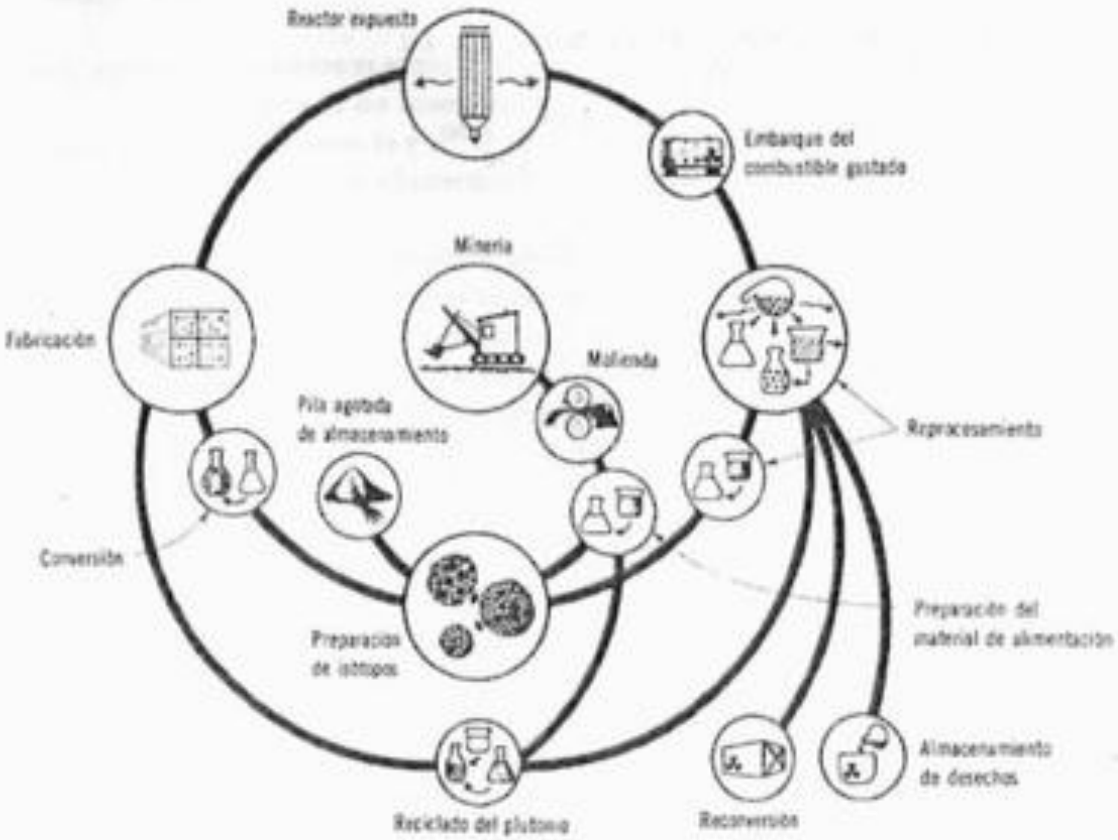


Fig. 21.1. Ciclo del combustible: desde la mina de uranio, a través de múltiples pasos, incluyendo el reactor de plutonio, hasta la reconversión por reciclaje y los desechos. (*R.H. Graham, World Uranium Reserves and Nuclear Power.*)

tancia afortunada y amplía las perspectivas de una existencia confortable consumiendo energía mucho más allá del tiempo en el que se hayan agotado el petróleo y el gas baratos. En la figura 21.1 se muestra el ciclo del uranio.

En la actualidad, hay escasez de energía en muchos lugares del mundo debido a la dificultad para obtener un abastecimiento suficiente de combustible, sobre todo de carbón, petróleo y gas. En forma temporal, hay un excedente de combustible de uranio. La energía obtenida por medio de la fisión nuclear puede reducir mucho la escasez de energía. Más del 10% de la energía total utilizada en Estados Unidos se genera actualmente en forma nuclear. En algunas partes del país (p. ej., en Chicago), alrededor del 90% de la electricidad empleada proviene de unidades nucleares.

En agosto de 1982,[3] 274 centrales nucleares que producían 155 GW_e (GW_e = GW eléctricos) estaban en operación en el mundo. De éstas, 58% eran reactores de agua a presión (RAP), 24%, reactores de agua hirviente (RAH), 13%, reactores moderados con grafito, 4.2%, reactores moderados con agua pesada, y 0.6%, reactores rápidos de cría (RRC). Doscientas treinta unidades más, planeadas para producir 208 GW_e, estaban en construcción, y 151 unidades más, para producir 150 GW_e, estaban en pro-

[3]Power Reactors 1982, a Directory of the World's Power Reactors, *Nucl. Eng. Int.* **27** (330) 2–76, (1982).

yecto. Las últimas unidades muestran incrementos en los porcentajes de RAP y RRC, con reducciones en los otros tipos.

El accidente en la planta generadora de Three Mile Island, cerca de Harrisburg, Penn., el 28 de marzo de 1979, junto con un descenso en la demanda de energía eléctrica (causado por tarifas más elevadas y por una disminución en la actividad económica) provocó la cancelación o el retraso de algunas plantas nucleares y de combustible fósil que se habían proyectado. El accidente mostró también la viabilidad del concepto de seguridad conocido como "defensa en la profundidad", empleado en todos los reactores. Aunque varios de los dispositivos de seguridad fallaron y la respuesta humana al problema fue de lo más errática, el accidente fue detenido en un punto muy alejado de la catástrofe y nadie estuvo expuesto a una radiación significativa. El peligro, desde el punto de vista de salud pública, fue trivial, con una probabilidad estadística de que los gases radiactivos liberados en la atmósfera no causarán más de 0.7 muertes en los próximos 30 años. A pesar de esto, la respuesta emocional al accidente ha entorpecido la expansión de todo el programa nuclear.

Cada vez que un nuevo tipo de energía ha sido puesto a nuestro servicio, ha encontrado resistencia por parte del público. Por ejemplo, algunos grupos populistas se han resistido al uso del carbón, de la energía del vapor y de la energía eléctrica, aduciendo que "no son naturales". La energía nuclear está hallando esta resistencia ahora y, sin duda, la fusión también la encontrará cuando se desarrolle. También se han tenido dificultades importantes debido a los retrasos en la construcción, combinados con las altas tasas de interés. Los costos del capital se han disparado, debido en parte a las reglamentaciones, que se alteran constantemente y que provocan todavía mayores retrasos en la construcción. La productividad de los trabajadores de la construcción ha sido baja, y ninguna otra industria de procesos químicos soporta un control gubernamental tan penetrante.

Los peligros del empleo de la energía nuclear, tal como los ven ciertas personas, se deben, hasta cierto punto, a la destrucción que produjo la bomba atómica. Explosiones de una energía semejante no ocurrirían ni en el caso, muy poco probable, de que hubiera un accidente mayor en un reactor nuclear. Los problemas críticos por descuido están autolimitados entre 316 y 31 600 kJ y no causarían una explosión de tipo bomba.[4]

REACCIONES NUCLEARES

Las primeras sustancias con decaimiento espontáneo descubiertas fueron el radio y el polonio, elementos aislados por los esposos Curie en lo que constituyó un maravilloso logro científico. En la actualidad, los isótopos producidos en reactores nucleares reemplazan a estas sustancias en usos industriales y médicos, y son mucho más baratos y seguros.[5]

[4]ECT, op. cit.

[5]Benedict, Pigford, and Levi, *Nuclear Chemical Engineering*, 2nd ed., McGraw-Hill, New York, 1982.

FISIÓN DEL URANIO Y DEL TORIO

En condiciones apropiadas, los neutrones reaccionan con el uranio y con el torio produciendo nuevos isótopos, algunos estables, otros con vidas medias extremadamente cortas. Un átomo de U^{235} absorbe un neutrón térmico (es decir, relativamente lento), luego se fisiona (se divide) en fragmentos de aproximadamente la mitad del peso atómico original, cede neutrones, y una cantidad sustancial de energía calorífica.

$$U^{235} + \text{neutrón} \rightarrow \text{productos de la fisón} + \text{energía} + 2.43 \text{ neutrones.}$$

En la figura 21.2 se muestra la gama de productos formados por el bombardeo del U^{235} con neutrones lentos y con neutrones rápidos. Ésta es la bien conocida curva de "joroba de camello".

Los neutrones liberados por la fisión se encuentran en niveles altos de energía (neutrones rápidos) y pueden reaccionar en reactores rápidos, pero la mayor parte de los reactores necesitan que se les desacelere hasta velocidades térmicas antes de que puedan ser capturados por el U^{235} (esto es, que reaccionen con él). La desaceleración se logra por medio de repetidas colisiones elásticas con los llamados moderadores, sustancias como el carbón, el H_2O, o el D_2O, que absorben pocos neutrones pero permiten las colisiones elásticas. De los 2.43 neutrones liberados, se necesita uno para continuar la

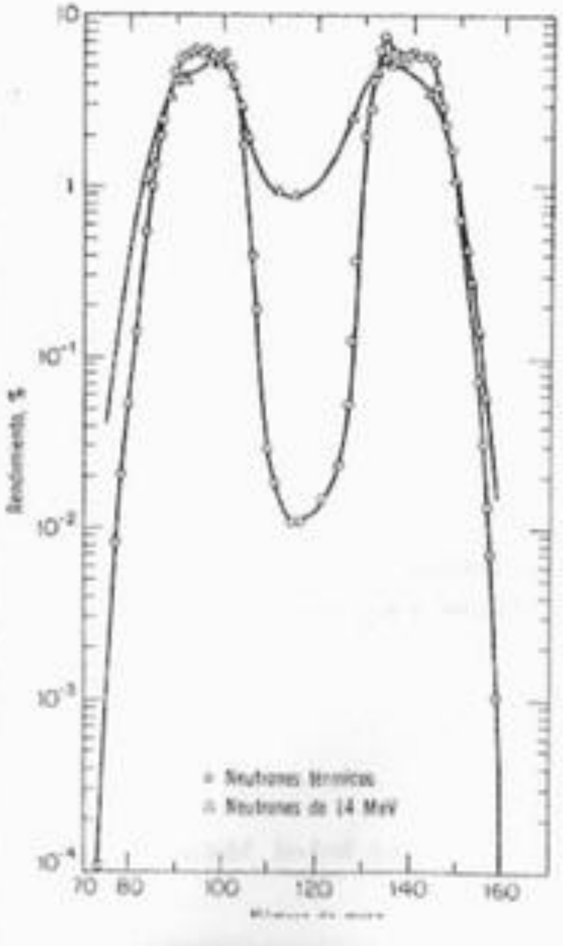


Fig. 21.2. Rendimiento en productos de la fisión del U^{235} contra el número de masa. (*ANL 5800*.)

reacción en cadena, y los otros pueden dar origen a otras reacciones nucleares, pueden perderse por filtración o ser capturados por elementos en el reactor.

El uranio natural contiene solamente 71% de U^{235}, y el resto es U^{238}. Para mantener la reacción en cadena y obtener energía útil, el contenido de U^{235} es aumentado por separación isotópica y concentración.

El uranio natural sin moderación no puede mantener una reacción en cadena. El enriquecimiento con U^{235} reduce el tamaño del reactor y aumenta el periodo transcurrido entre los reemplazos de combustible. Los isótopos comunes del uranio y del torio, U^{238} y Th^{232}, no se dividen (fisionan) al absorber un neutrón, pero forman otros elementos que experimentan un decaimiento rápido y espontáneo produciendo isótopos que son fisionables, así que son utilizables en la producción de energía.

Las reacciones son:

$$^{238}_{92}U + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{239}_{92}U \xrightarrow[23\ min]{\beta,\gamma} ^{239}_{93}Np \xrightarrow[2.3\ días]{\beta,\gamma} ^{239}_{94}Pu \text{ (fisionable)}$$

$$^{232}_{90}Th + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{233}_{90}Th \xrightarrow[23\ min]{\beta,\gamma} ^{233}_{91}Pa \xrightarrow[27\ días]{\beta} ^{233}_{92}Th \text{ (fisionable)}$$

Los isótopos que no son fisionables pero que pueden convertirse en materiales fisionables se conocen como materiales fértiles. La síntesis en gran escala de estos elementos y de otros más pesados, los elementos transuránicos, constituye un importante desarrollo científico. El Pu^{239} tiene una vida media larga (24 000 años) y es bastante importante por tener una gran sección transversal (capacidad de absorber) para los neutrones rápidos, así como una masa crítica baja para una fisión rápida, propiedades deseables para las aplicaciones militares. En Estados Unidos, la planta de Savannah River, S.C., es la mayor instalación productora de plutonio de grado armamento. El plutonio de grado combustible se obtiene como subproducto en los reactores de energía moderados con agua.

EL URANIO COMO FUENTE DE ENERGÍA

La disponibilidad decreciente de combustibles fósiles de precio razonable ha llevado a prácticas conservacionistas que han reducido la demanda de energía, que en principio es deseable. La disminución en la demanda de energía y la protesta pública emocional en contra de los reactores a consecuencia del accidente de Three Mile, redujeron la demanda de uranio como combustible, creando un excedente temporal. Los costos de capital de la energía eléctrica producida en plantas de combustible nuclear son mayores que los de las plantas que emplean combustibles tradicionales, pero el uranio es el combustible de costo más bajo de que se dispone en la actualidad, y su precio se ha elevado en proporción menor que los demás combustibles durante los últimos 15 años, como se muestra en la tabla 21.1. La electricidad generada hoy en plantas nucleares y la proveniente de plantas de combustibles fósiles son virtualmente idénticas en costo total.[6]. En última instancia, la mayor seguridad y limpieza de las unidades nucleares deberían hacer que constituyeran la opción más atractiva.

[6]Crowley and Griffith, U.S. Construction Cost Rise Threatens Nuclear Option, *Nucl. Eng. Int.* 27 (238) 25 (1982).

Tabla 21.1 Costo del combustible para generación de energía eléctrica de 1965 a 1980 (los datos de costos de combustible están dados en centavos por GJ = 10^9J)

Combustible	1965	1970	1975	1980
Carbón bituminoso	19.0	26.4	91.8	152.8
Carbón subbituminoso	11.6	13.7	52.4	120.2
Aceite residual	36.9	52.7	212.4	451.3
Gas natural	26.4	28.5	79.5	224.6
Combustible nuclear	21.1	23.2	30.6	39.6

FUENTE: C. M. Valorie, *Power Plant Fuels and Their Effects on the Cost of Electricity*, United Engineers and Constructors.

El precio usual del uranio (entre 70 y 77 dólares el kilogramo en 1982) se ha reducido por la baja demanda, pero con la tecnología actual, el uranio a 110 dólares el kilogramo es más barato que el aceite residual, a 250 dólares la tonelada métrica. Un aumento de 1 dólar por kilogramo en el precio del U^{308} es equivalente a un aumento de 10 centavos por tonelada métrica de carbón o a 17 centavos de aumento por tonelada métrica de petróleo. Estas cifras muestran que, como combustible básico de carga, es evidente que el uranio resulta más barato que el petróleo en la actualidad. Desde luego, el combustible constituye sólo uno de los costos importantes en la generación de energía. Los costos de disposición de residuos y los debidos a estar fuera de servicio se han vuelto las consideraciones más importantes. Los costos de disposición de los residuos sólidos en el caso del carbón, estimados por la General Accounting Office del gobierno de Estados Unidos (en 1980), han resultado aproximadamente tres veces mayores que los correspondientes para los desechos nucleares (entre 1.0 y 1.2 millones/MJ para los desechos del carbón, y 0.22 a 0.36 millones/MJ para los desechos nucleares). El CO_2 y el SO_2 en las descargas gaseosas de los combustibles fósiles también resultan objetables y a la larga pueden tener que ser limitadas.

Existe la certeza virtual de que la demanda de uranio continuará y se incrementará. Las fuentes conocidas de energía disponible en Estados Unidos muestran al uranio como la mayor reserva. Véase la tabla 21.2.

En Estados Unidos el uranio se encuentra en las areniscas de la meseta del Colorado, de las cuencas en Wyoming y de las planicies costeras del Golfo, en Texas. También se halla presente en la roca fosfórica de Florida y de los estados occidentales, y puede recuperarse como subproducto en el proceso para manufacturar fertilizantes de fosfato. Se pueden manejar concentraciones bajas de subproducto, hasta de 50 a 150 ppm. En Canadá y en África se encuentran presentes minerales ricos. Los estados que producen uranio son (en orden de producción) Nuevo México, Wyoming, Texas, Colorado, Florida, Utah y Washington.

Tabla 21.2 La energía del uranio que está disponible en Estados Unidos es mayor que la de las otras fuentes conocidas

Recurso	Energía disponible, EJ (10^{18}J)
Uranio	137 500
Carbón y lignito	12 700
Esquistos petroleros	6 120
Líquidos del petróleo y del gas natural	1 160
Gas natural	1 090

FUENTE: U.S. Department of Energy

COMBUSTIBLES NUCLEARES

FUENTES Y RESERVAS. En los primeros años de la industria nuclear, algunos minerales de varios tipos provenientes de Sudáfrica, así como la pechblenda canadiense, eran las fuentes más importantes. En los últimos años se tuvieron abastecimientos más importantes de mineral de uranio, provenientes de fuentes estadounidenses, como se muestra en la tabla 21.3.

El uranio es más abundante que el mercurio en la corteza terrestre, y está presente en más o menos la misma cantidad que el estaño y el molibdeno. Se encuentra ampliamente distribuido.

El torio, aunque se emplea menos que el uranio, es un combustible nuclear adecuado. En St. Vrain, Colo., opera un reactor comercial que utiliza torio como combustible, y en Shippingport, Penn., existe un reactor experimental reproductor o generador en el que se usa torio como combustible y que es moderado con agua ligera.

El torio tiene un solo isótopo natural, el Th^{232}, y no es muy raro. La mayor parte se obtiene como subproducto en el procesamiento de la monacita, un fosfato complejo, mediante su extracción de las tierras raras. Los mayores depósitos se encuentran en la India, Brasil, la Unión Sudafricana, Australia, Malasia y Estados Unidos. Las reservas son importantes y apenas se han utilizado.

MINERÍA Y MOLIENDA DEL MINERAL.[7] En la figura 21.3 se muestran los pasos principales para convertir el mineral en materiales nucleares utilizables. En la purificación se utiliza una extracción con disolventes orgánicos, un proceso difícil de separación de isótopos y, finalmente, un proceso único, la síntesis de un elemento, el plutonio.

[7] Merritt, *The Extractive Metallurgy of Uranium*, Colorado School of Mines, Golden, Colo., 1971.

Tabla 21.3 Estadísticas del uranio en Estados Unidos: 1970 a 1980 (en miles de toneladas métricas de U_3O_8)

	1970	1975	1978	1979	1980
U_3O_8 recuperable	11.6	10.9	17.1	14.3	18.2
Producción, concentrado	11.7	10.5	16.8	17.0	19.9
Importaciones, concentrado*	—	0.6	2.4	1.5	1.6
Producción en el mundo capitalista	22.0	22.5	40.1	41.9	51.5

* Sobre todo para enriquecimiento, [illegible] de 1977.

FUENTE: U.S. Department of Energy, *Statistical Data of the Uranium Industry*, 1981 and 1980, annual report to Congress, vol. 11

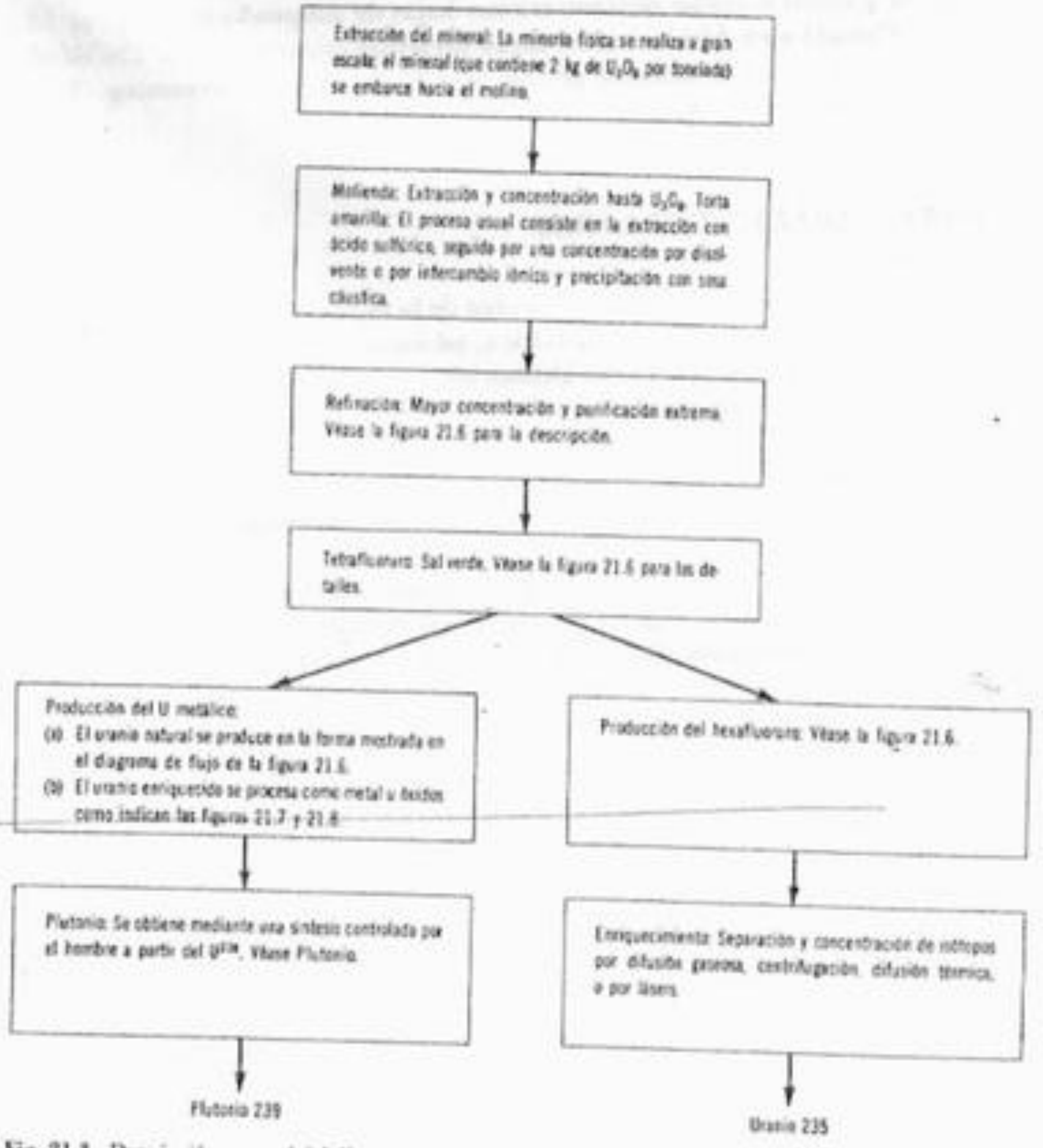


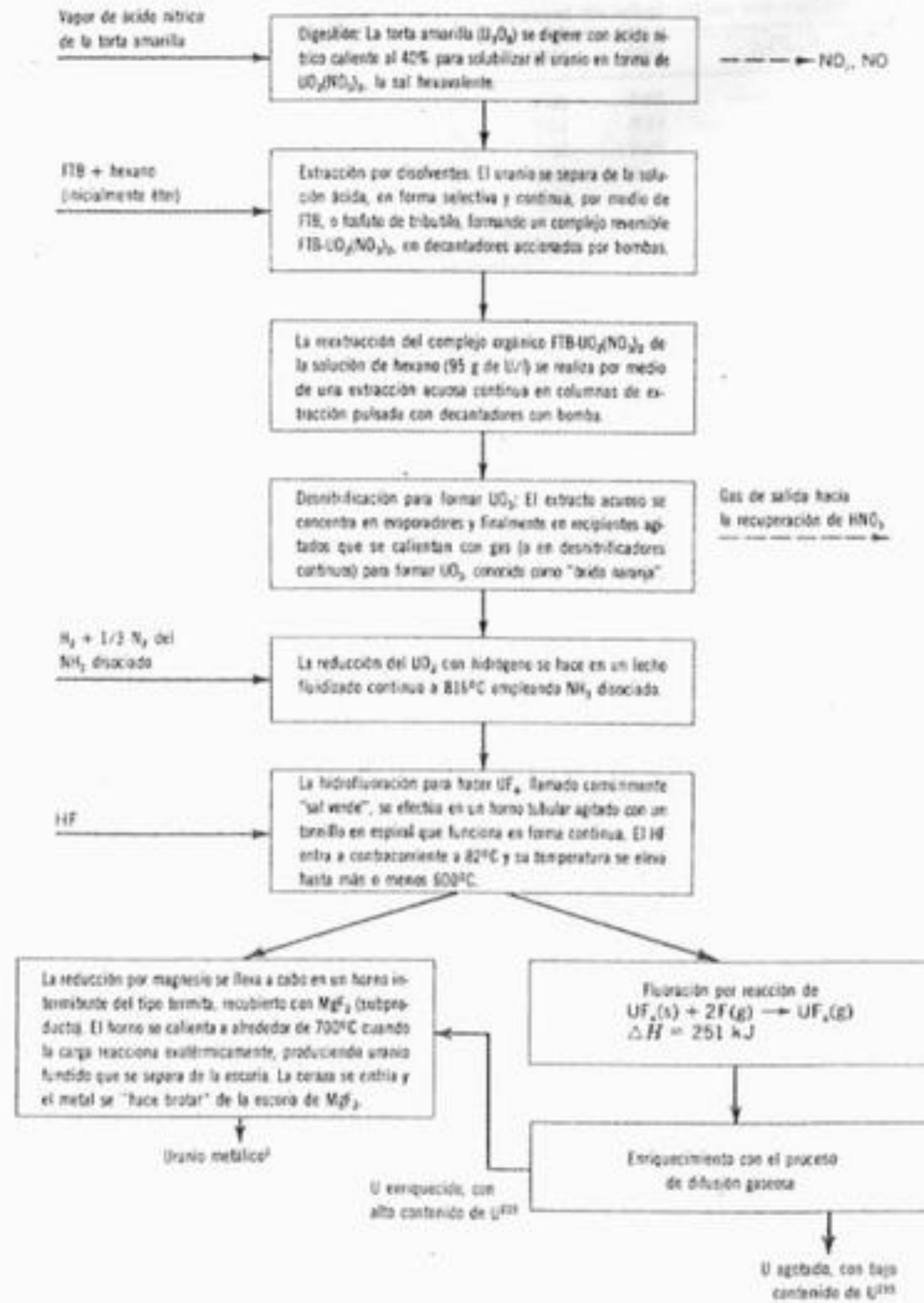
Fig. 21.3. Descripción general del diagrama de flujo químico, desde el mineral hasta el material nuclear útil.

Los pasos son:

1. Extracción del mineral. Los minerales extraídos en Estados Unidos tienen sólo una pequeña concentración de uranio (alrededor de 0.2% de U_3O_8).

2. Molienda y extracción para producir U_3O_8 impuro o torta amarilla. Por lo general, los minerales se lixivian con ácido sulfúrico, y después las soluciones débiles del lixiviado se concentran por intercambio iónico o por medio de una extracción por disolventes y, finalmente, se precipita la torta amarilla con sosa cáustica. Las colas contienen una pequeña cantidad de material radiactivo.

3. Refinado y purificación para producir uranio sumamente puro por procedimientos que se esbozan en la figura 21.4. Tanto el $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, como el UO_2, el UO_3, el UF_4, el UF_6 (y a veces el U metálico) están incluidos.



[1] A veces, el uranio se volvía a fundir para purificarlo, pero ahora se practica una reducción directa del lingote o del "dingote", que da un "dingote" de 1 550 kg.

Fig. 21.4. Refinación del uranio: diagrama de flujo material de alimentación-planta.

4. Enriquecimiento del isótopo en U^{235}, generalmente por separación del $^{235}UF_6$ de los isómeros mezclados del UF_6, con el empleo de difusión de gas.

5. Conversión del UF_6 en UO_2 o en U.

6. Fabricación del combustible nuclear, generalmente como UO_2, UC, o U.

7. Formación mecánica, que incluye el prensado, sinterizado y la molienda hasta un tamaño preciso.

8. Fabricación del elemento. Revestimiento, sellado, presurizado y montaje en unidades.

9. Reacción en un reactor nuclear para producir energía y/o plutonio.

REFINADO Y PURIFICACIÓN.[8] La conversión de la torta amarilla cruda o del metal uranio en un material lo bastante puro como para emplearse en reactores, requiere que esté libre de otros elementos, en particular de absorbedores de neutrones. El boro y el cadmio son particularmente molestos y deben mantenerse por debajo de 1 ppm. El proceso para lograr esto fue un secreto celosamente guardado hasta el final de la Segunda Guerra Mundial. En la figura 21.4 se muestran los pasos esenciales del proceso, como se realiza en Savannah River, S.C. o en Hanford, Wash. El nitrato de uranilo hexahidratado es bastante soluble en soluciones de éter etílico, de fosfatokerosina de tributilo, o de TBP-hexano. Prácticamente, los contaminantes no muestran solubilidad. Estas extracciones separan en forma muy limpia al uranio de cualesquiera otros productos inorgánicos posibles, para proporcionar altas purezas con pocos pasos. Este procedimiento de extracción orgánica resulta también útil en el tratamiento de los elementos irradiados del combustible provenientes de los reactores, para separar el uranio y el plutonio.

Las reacciones incluidas son las siguientes:

DISOLUCIÓN

$$U_3O_8 + 8HNO_3(aq) \rightarrow 2UO_2(NO_3)_2(aq) + 2NO_2 + 4H_2O \qquad \Delta H = -173\text{ kJ}$$

o

$$UO_2 + 4HNO_3(aq) \rightarrow UO_2(NO_3)_2(aq) + 2NO_2 + 2H_2O$$

o

$$U + 5.5HNO_3(aq) \rightarrow UO_2(NO_3)_2(aq) + 2.25NO_2 + 1.25NO + 2.75H_2O$$

Entonces, la extracción por disolventes produce un nitrato de uranio hexahidratado muy puro, que es convertido en UF_6 volátil mediante las siguientes reacciones:

$$UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O \xrightarrow{\text{calor}} UO_3 + 2NO_2 + \tfrac{1}{2}O_2 + 6H_2O(g) \qquad \Delta H = +563\text{ kJ}$$
$$UO_3(s) + H_2 \rightarrow UO_2(s) + H_2O(g) \qquad \Delta H = -106\text{ kJ}$$
$$UO_2(s) + 4HF(g) \rightarrow UF_4(s) + 2H_2O(g) \qquad \Delta H = -181\text{ kJ}$$

[8] Harrington and Ruehle, *Uranium Production Technology*, Van Nostrand, New York, 1959.

$$UF_4 + 2Mg \rightarrow U + 2MgF_2 \qquad \Delta H = -350\text{ kJ}$$
$$UF_4(s) + F_2(g) \rightarrow UF_6(g) \qquad \Delta H = -251\text{ kJ}$$

ENRIQUECIMIENTO ISOTÓPICO.[9] En la actualidad se utilizan dos procesos importantes para separar el U^{235} del U^{238}: el proceso de difusión gaseosa y el proceso centrífugo de gas. El proceso de difusón gaseosa se basa en las diferencias en las velocidades de difusión del $^{235}UF_6$ y del $^{238}UF_6$ al atravesar barreras porosas a lo largo de una longitud de varias trayectorias libres. El enriquecimiento por etapa es pequeño, por lo que se requieren miles de etapas y el consumo de energía de las bombas entre etapas es enorme. Las plantas de enriquecimiento en Estados Unidos consumieron 4.1% de la producción total de energía eléctrica del país en 1970. El enriquecimiento máximo es de 94% en U^{235}, con un desecho que contiene alrededor de 0.3% de U^{235}.

El proceso centrífugo de gas depende de la fuerza centrífuga para la separación. El gasto en capital es mayor que el de una planta de difusión, pero el requerimiento de energía es de sólo 1/20 parte. Estados Unidos está construyendo una planta de proceso centrífugo de gas en Portsmouth, Ohio, que iniciará operaciones en 1985, con una capacidad del 38% de la correspondiente a las dos plantas de difusión gaseosa actuales.

Voigt[9a] ha estimado los costos relativos de 1982 en 180 dólares por UTS (unidades de trabajo de separación-unidades de capacidad) para el proceso de difusión, con un costo correspondiente para el proceso centrífugo de 70 a 80 dólares por UTS, con la probabilidad de una disminución de 20 a 50% en un futuro cercano.

Se siguen sugiriendo y/o probando otros procesos distintos. Tres de estos procesos avanzados de separación isotópica (ASI) están siendo desarrollados actualmente en Estados Unidos por el Departamento de Energía (DDE). Se les conoce como proceso de separación de plasma (PSP), proceso de separación isotópica láser en vapor atómico (SILVA), y el proceso molecular de separación isotópica láser (MSIL). El costo de una UTS mediante estos procesos ha sido estimado entre 30 y 40 dólares, pero todavía queda mucho por hacer y no es probable que haya nada práctico antes de 1990. A medida que los procesos de energía nuclear se vuelvan más importantes, los procesos costosos de separación requerirán mucha expansión, y es de esperarse que estos nuevos procesos puedan reducir los costos en forma impresionante.

CONVERSIÓN. El UF_6 puede convertirse en UO_2 por medio del proceso mostrado en la figura 21.5. Es esencial tener un alto grado de protección, incluso contra alguna contaminación menor, si va a obtenerse la pureza necesaria.

Selección de combustibles nucleares

Los tres isótopos fisionables, U^{233}, U^{235}, y Pu^{239} tienen mayor posibilidad de fisionarse que de capturar al absorber un neutrón. Éstos son los únicos materiales comunes que pueden mantener una reacción de fisión nuclear y, por lo tanto, son los combustibles

[9] Voigt, "Status and Plans of the DOE Uranium Enrichment Program," AIChE Meeting, March 1982.

[9a] Voigt, op. cit.

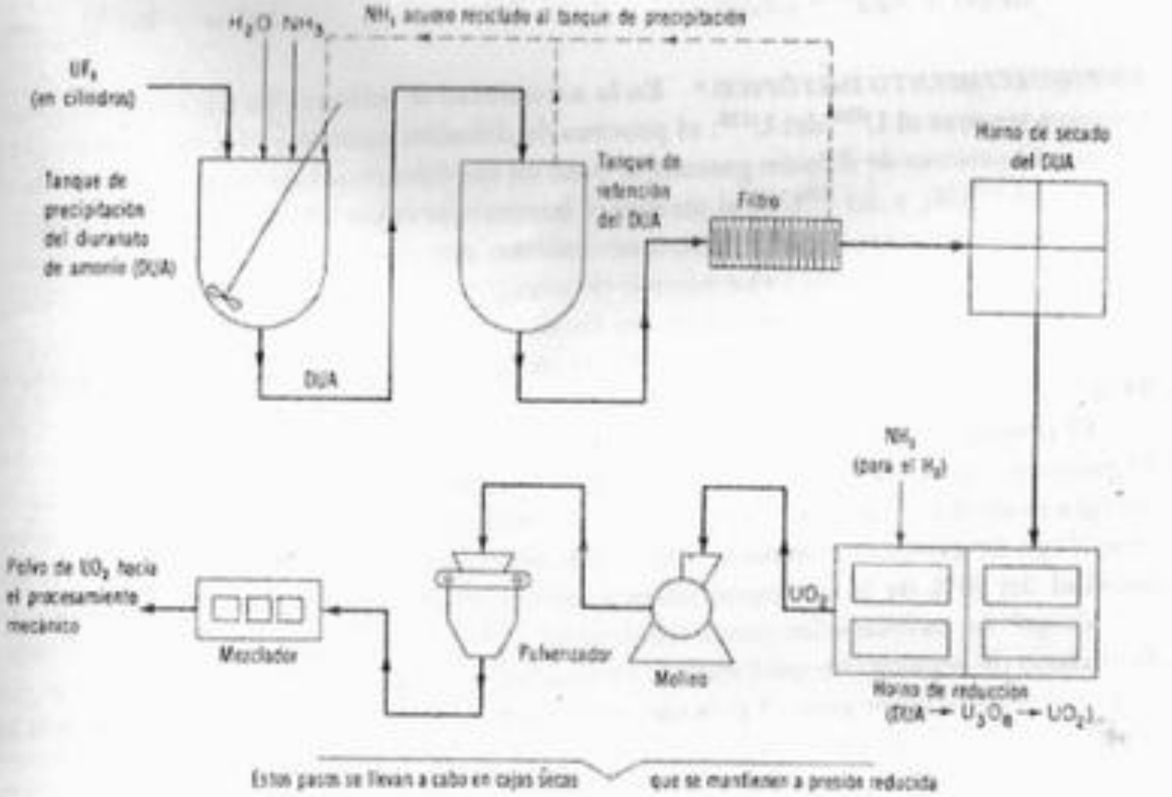


Fig. 21.5. Del UF_6 al UO_2 por el proceso del diuranato de amonio. (*United Nuclear Corp. and Industrial and Engineering Chemistry.*)

nucleares. De estos isótopos, sólo el U^{235} existe en la naturaleza. Los otros dos son sintetizados en reactores y aumentan la cantidad de material fisionable mucho más allá del que existe naturalmente. Los combustibles que van a utilizarse en reactores deben tener propiedades adecuadas, tanto físicas como nucleares. En general, se prefieren los sólidos, de modo que por lo común se emplean UO_2, ThO_2, PuO_2, y mezclas, en forma de pelotitas (*pellets*) sintetizadas, de alta densidad. Otras combinaciones que se han utilizado son: aleaciones de uranio y aluminio, soluciones de sulfato de uranio, aleaciones de plutonio y aluminio, U_3Si, UC, y aleaciones y cermets de Pu. El UO_2 enriquecido hasta tener porcentajes variables de U^{235} se prefiere, en gran medida, debido a su elevado punto de fusión (2176°C), buena conductividad térmica, alta densidad y resistencia a los efectos de la radiación. El combustible se prepara, por lo general, a partir de UF_6 enriquecido hasta el porcentaje deseado. En las figuras 21.5 y 21.6 se ilustran los pasos requeridos.

FORMACIÓN MECÁNICA Y FABRICACIÓN DE LOS ELEMENTOS. Para fabricar los elementos de combustible, los combustibles se prensan, se sinterizan, se muelen hasta el tamaño exacto, se insertan en una envoltura de acero inoxidable, zirconio, o alguna aleación de zirconio; ésta se presuriza con helio; se cierra soldándola con cuidado; después se juntan las envolturas en grupos de tamaño conveniente para su manejo. Parte del trabajo debe hacerse a control remoto o dentro de cajas de guantes. La preparación es tediosa y pesada y el control de calidad es de extrema importancia.

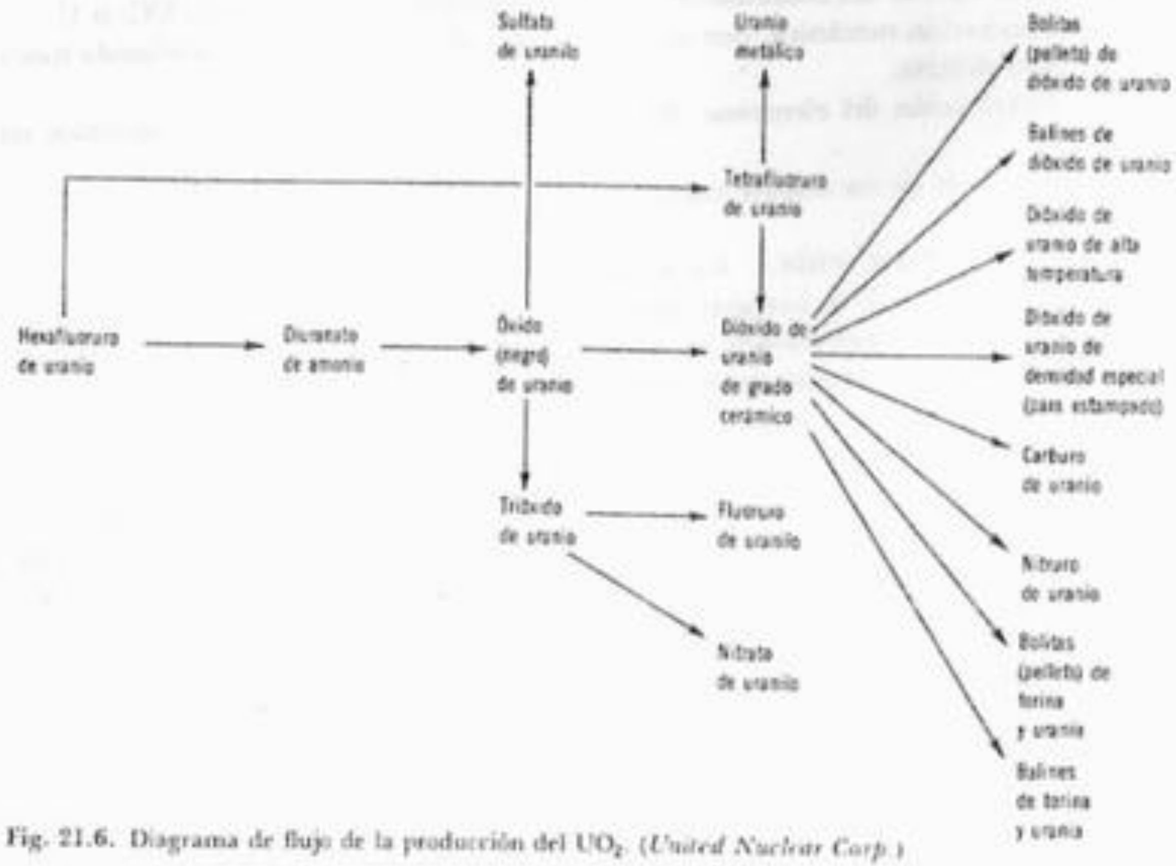


Fig. 21.6. Diagrama de flujo de la producción del UO_2. (*United Nuclear Corp.*)

REACTORES NUCLEARES

Los reactores nucleares se han definido[10] como dispositivos "que contienen material fisionable en cantidad suficiente y arreglado de manera tal que sea capaz de mantener una reacción nuclear de fisión en cadena (crítica)".

Existen tres tipos principales de reactores operando en la actualidad: los quemadores, los reproductores y los convertidores. Además, es posible hacer muchas otras clasificaciones y subgrupos.[11]

QUEMADORES. Por lo común, los quemadores utilizan uranio enriquecido en U^{235} y algún tipo de moderador para producir calor y desacelerar los neutrones con el fin de mantener la reacción en cadena. El combustible se va agotando en forma gradual. Véanse las figuras 21.7 y 21.8.

En la figura 21.7 se muestran el recipiente y el núcleo del reactor. El núcleo consta de aproximadamente 200 montajes de combustible nuclear que están agrupados para formar el núcleo del reactor. Entre los montajes de combustible se encuentran disper-

[10] *McGraw-Hill Encyclopedia of Science and Technology*, vol. 11, McGraw-Hill, New York, 1966.

[11] Foster and Wright, *Basic Nuclear Engineering*, 3d ed., Allyn and Bacon, Boston, Mass. 1977.

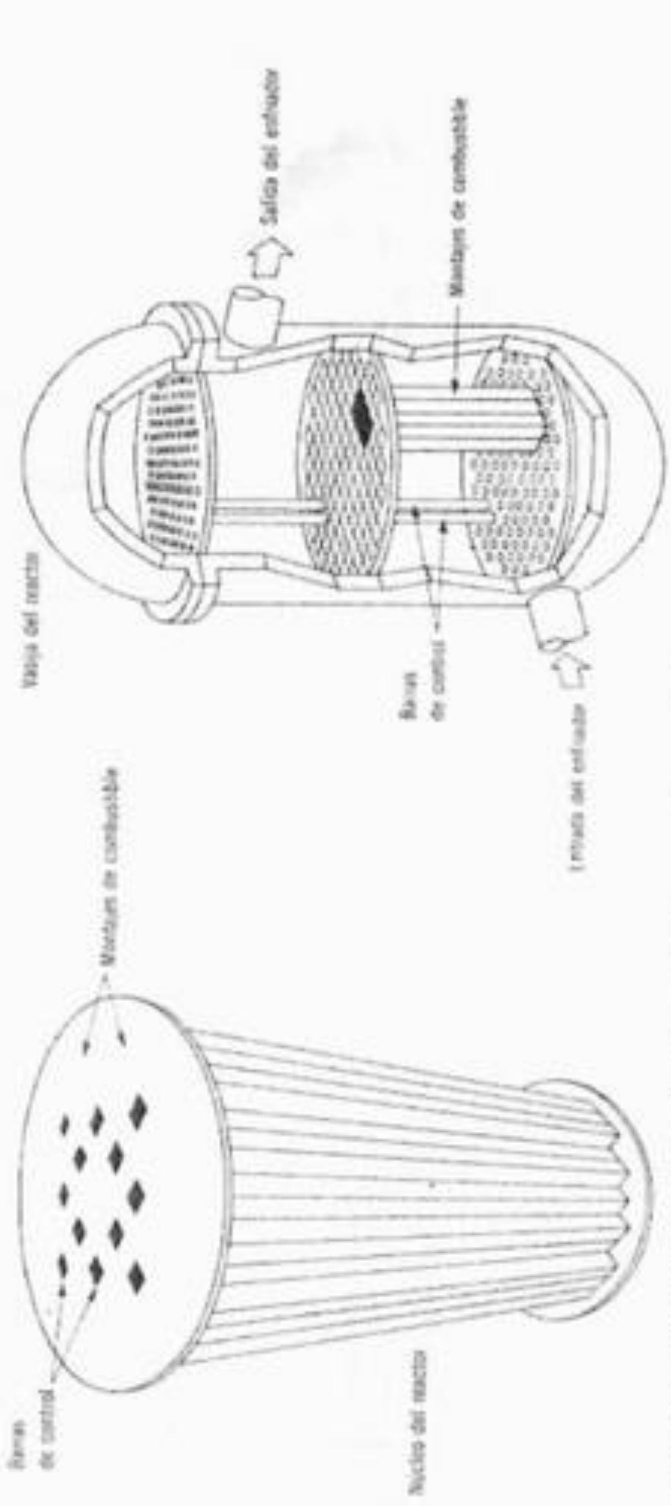


Fig. 21.7. Vasija del reactor y núcleo. [*U.S. Department of Energy, Publication DOE/NE 0029 (1982).*]

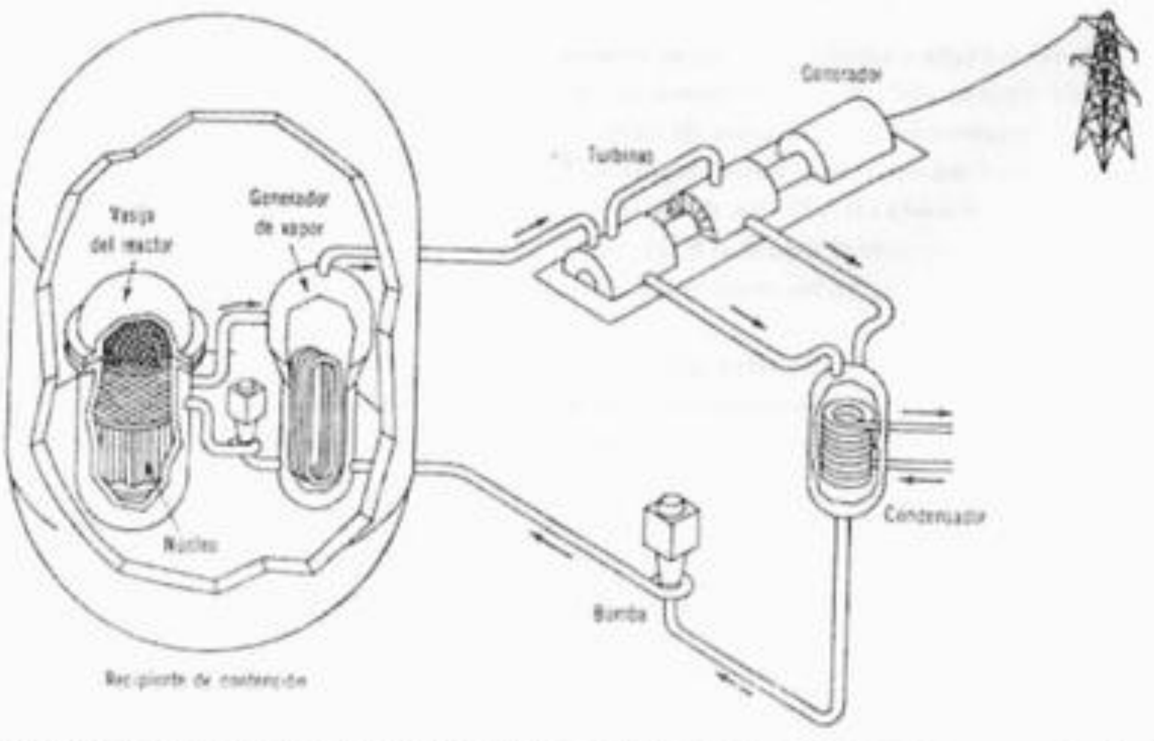


Fig. 21.8. Un sistema típico de reactor PWR – pressurized water reactor – (reactor de agua a presión). En el reactor de agua presurizada, la presión se mantiene lo suficientemente alta para evitar la ebullición, aunque el agua esté muy caliente. El agua calentada en el núcleo se bombea hacia dentro del generador de vapor. Aquí, el calor se transfiere a otro sistema y se produce vapor. El agua del núcleo se hace circular en repetidas ocasiones a través del circuito primario, pero nunca se convierte en vapor. [*U.S. Department of Energy, Publication DOE/NE 0029 (1982).*]

sas unas barras movibles, hechas con un material que absorbe neutrones fácilmente. Cuando las barras de control están insertadas en el núcleo, la reacción en cadena en los montajes de combustible se desacelera, lo que reduce la cantidad de calor producido en el núcleo. Al sacar las barras se acelera la reacción y se produce más calor. Todo el núcleo del reactor, que contiene los montajes de combustible y las barras de control, es encerrado en un pesado recipiente de acero inoxidable. Como una característica adicional de seguridad, todo el conjunto del reactor se aloja en una estructura de concreto. Se bombea un enfriador líquido dentro del recipiente del reactor para eliminar calor del núcleo. Después se bombea el enfriador para sacarlo del recipiente del reactor y se emplea para producir vapor. La mayor parte de las plantas nucleares en Estados Unidos utilizan agua común como enfriador. Estas plantas se conocen como reactores de agua ligera (RALs).

Los combustibles que se usan en la actualidad son de uranio natural y enriquecido, UO_2, UC_2, $UO_2 \cdot PuO_2$, y de $UO_2 \cdot ThO_2$ como barras, placas, *pellets*, esferas o espigas con revestimiento de zirconio, acero inoxidable o de otras aleaciones. El calor es retirado del núcleo del reactor por medio de agua a presión, vapor, sodio, helio o CO_2. Se probó el uso de líquidos orgánicos y de sales fundidas, pero resultaron indeseables. El calor eliminado así del núcleo se emplea entonces para generar vapor con el que se accionan las turbinas que producen energía, que en general están acopladas a generadores eléctricos. El tren de energía es exactamente similar al que se emplea en la gene-

ración de energía cuando el vapor se produce a partir de carbón, petróleo o gas. A lo largo de treinta años de experimentación se han estrechado las combinaciones de combustible, moderador, eliminador de calor y líquido, pero no se ha demostrado que algún conjunto sea completamente superior. Los tipos de mayor interés son los reactores de agua presurizada (RAP), los de agua hirviente (RAH), los enfriados por gas (REG) y los enfriados por metal líquido (RML). El CANDU canadiense, que es moderado con deuterio, y varias unidades moderadas con grafito, también se encuentran en operación.

En la figura 21.9 se muestra uno de los varios tipos de reactores que se están construyendo, un RAH de circulación forzada que produce 420 MWe. Fue planeado por la compañía General Electric, en su División de Productos Atómicos. Este reactor fue seleccionado como un productor competitivo de energía en todas las áreas, excepto en aquellas con combustible fósil de más bajo costo con una caldera convencional alimentada con petróleo o con carbón. Westinghouse, Babcock and Wilcox y la compañía Combustion Engineering, en Estados Unidos, Francia, Canadá, Gran Bretaña y la U.R.S.S. también ofrecen unidades comerciales.

REACTORES REPRODUCTORES.[12] Los reactores reproductores están diseñados para producir más combustible que el que consumen. Estos reactores funcionan sin moderadores, así que la velocidad de sus neutrones es casi la misma a la que son expulsados después de la fisión. La probabilidad de absorción en el área central, la del núcleo, es pequeña, por lo que el núcleo se rodea con un manto de material fértil, por lo general U^{235}, para absorber los neutrones rápidos. La fisión produce un exceso de neutrones rápidos que reaccionan con el material fértil que rodea al núcleo, esto es, el U^{235}, que entonces decae para producir plutonio, adecuado como combustible después de que es extraído. Los reactores rápidos se enfrían con metales líquidos (Na, NaK) porque el agua tiene una capacidad de transferencia de calor relativamente escasa y absorbe demasiados neutrones. Algunas combinaciones son particularmente adecuadas para la reproducción. El reactor rápido reproductor de metal líquido, enfriado por sodio, (RRCML) es uno de los favoritos. El Reino Unido (Dounreay), Francia (Fênix I), y la U.R.S.S. (BN-600) tienen varios reactores reproductores de buen tamaño (hasta de 1600 MWe) en operación, y Estados Unidos tiene varias unidades de prueba, de las cuales la más importante se encuentra en las instalaciones de pruebas de flujos rápidos en Hanford, Wash. El reactor de Clinch River, que sería el primer gran reactor reproductor en Estados Unidos, ha sido objeto de mucha controversia, y su destino es todavía incierto en este momento. Debido a que el sodio metálico empleado para enfriar el núcleo del reactor se vuelve radiactivo, el enfriador circulante requiere un circuito intermedio para evitar el escape de radiactividad hacia el circuito del vapor (véase la Fig. 21.10). Esto se añade al costo y a la complejidad del sistema, pero no requiere nueva tecnología.

El reactor rápido enfriado por gas (helio) no necesita un circuito intermedio para aislar el enfriador de la corriente del ciclo de energía, pero el intercambio de calor es

[12]O'Sullivan, Western Europe Pushing Ahead to Develop Fast Breeder Reactors *Chem. Eng. News* 56 (7) 41 (1978); Lepkowski, U.S.S.R. Reaches Takeoff in Nuclear Power, *Chem. Eng. News* 56 (45) 28 (1978).

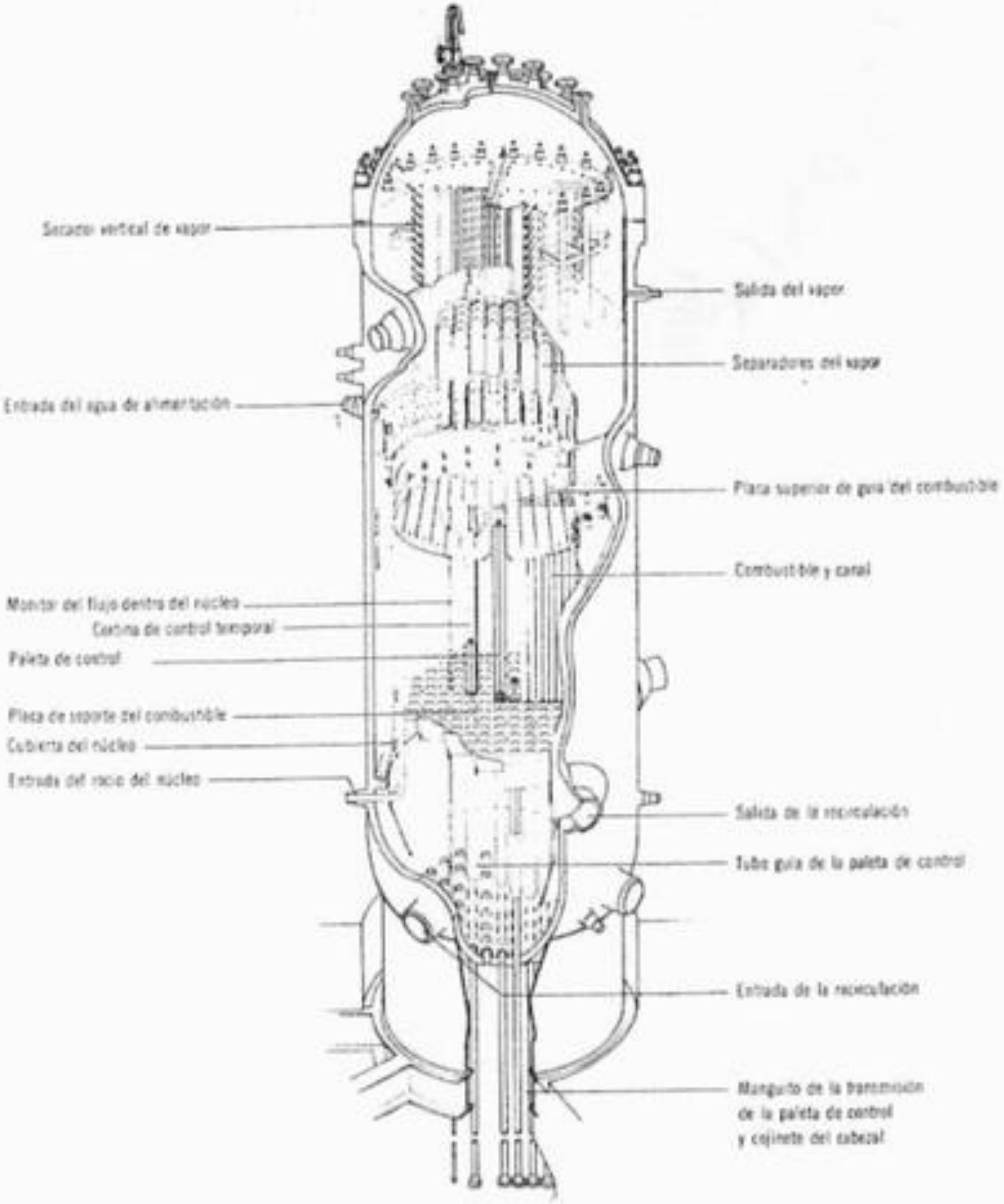


Fig. 21.9. Reactor BWR — boiling water reactor— (reactor de agua hirviente) con recirculación forzada. El agua de alimentación entra al recipiente por la parte superior del núcleo y, una vez unida con el enfriador recirculante, fluye hacia abajo alrededor del núcleo. El flujo de recirculación, que es el que permite el control primario de la carga, se alimenta desde el recipiente a las bombas externas, que lo regresan al fondo del recipiente y hacia arriba, a través del núcleo. El vapor generado pasa a través de los separadores internos de vapor que están montados sobre el núcleo, a través de los secadores verticales de vapor, y después, desde el recipiente del reactor hasta la turbina de vapor. Los montajes de combustible se localizan aproximadamente a medio camino en el recipiente del reactor. Las barras de control, accionadas mecánicamente, entran por el fondo del reactor. El recipiente a presión tiene 5.4 m de diámetro y 17.8 m de largo, y su pared es de un espesor de 18.7 cm.

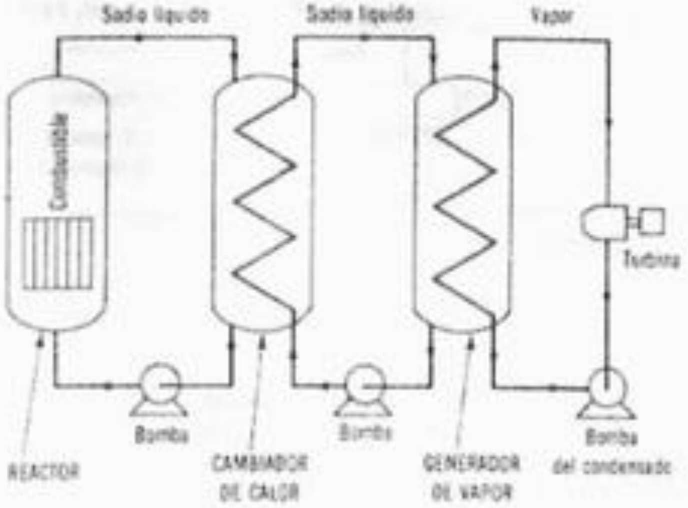


Fig. 21.10. Sistema del circuito para un reactor reproductor rápido.

más difícil cuando se utiliza gas. La temperatura de operación de este tipo de reactor es elevada.

Los reactores reproductores requieren el procesamiento químico de gran cantidad de material radiactivo, un proceso caro que, entre otros problemas, hace que el empleo de estos reactores sea cuestionable, desde el punto de vista económico, para la producción de energía eléctrica.

CONVERTIDORES. Los convertidores utilizan U^{238} como material fértil para producir Pu^{239} y, por lo general, no están diseñados para producir calor útil. Los núcleos son más pequeños y tienen una vida más larga que los de las unidades que producen energía. La mayor parte de las unidades militares de producción son de este tipo.

BOMBAS ATÓMICAS. Las bombas atómicas están diseñadas para producir cantidades enormes de energía en un tiempo muy corto. Los materiales fisionables se hacen entrar en una masa compacta por medio de una fuerza explosiva, se irradian con muchos neutrones, y se mantienen unidos el mayor tiempo posible, lo que produce grandes efectos explosivos.

REACCIONES DE FUSIÓN

La conversión de hidrógeno en helio transforma la materia en energía. Por ejemplo:

$$4\,{}^1_1H \rightarrow {}^4He + 26.7\ MeV\ o\ 4.3 \times 10^{-12}\ J$$

Esta reacción, que tiene lugar continuamente en el Sol, ha sido intentada por los físicos. La fusión nuclear real es más complicada que la reacción simple que se muestra aquí. La energía producida es muy grande: 792 × 10⁶ MJ por kilogramo de hidrógeno convertido. Se han obtenido estallidos cortos de energía en aparatos de fusión avanzados, pero todavía no se ha logrado una reacción que se mantenga lo suficiente para

permitir una producción significativa de energía. Este desarrollo parece incierto y puede estar aún muy lejano.

FUSIÓN[13]

Aunque no es todavía una parte comercial de la tecnología nuclear, la fusión de los átomos para formar otros más complejos puede acompañarse con una pérdida de masa con la consecuente generación de energía. Hasta la fecha, gran cantidad de costosa experimentación ha sido incapaz de descubrir un sistema de fusión en el que haya una generación neta de energía útil. Sin embargo, los científicos tienen la impresión de que se están logrando progresos reales.

Los combustibles más promisorios son el deuterio y el tritio, fuentes mucho menos limitadas que el uranio, el torio, el petróleo o el carbón. También se ha sugerido hacer unidades de fusión-fisión. Con unidades de este tipo, los neutrones de un reactor de fusión se utilizarían para producir Pu 239 a partir de U^{238}, o bien U^{233} a partir de torio. Un manto que contenga material fértil, y que se mantenga por debajo del tamaño crítico, produciría material fisionable para ser empleado en los reactores térmicos de fisión.

PROCESAMIENTO DE LOS MATERIALES NUCLEARES[14]

Ya que el propósito original de los reactores nucleares era producir plutonio con fines militares, desde el principio se desarrollaron los procedimientos para separar el uranio y el plutonio de los productos radiactivos de la fisión, que estuvieran presentes. Se trata de procesos que incluyen la solución de los elementos combustibles como nitratos y una separación con tributilfosfato como disolvente (proceso Purex), o el obsoleto proceso Redox que utilizaba metilisobutil cetona (hexona). También existe un proceso Thorex para las unidades con ciclo torio. Los elementos combustibles de las unidades militares de producción difieren radicalmente de las unidades gastadas de energía en lo que se refiere a su contenido de Pu, pero un elemento gastado de combustible, típico, proveniente de un reactor, contiene sólo 0.8% de U^{235} y una cantidad aproximadamente semejante de Pu^{239}, así que debe manejarse gran cantidad de material para obtener muy poco producto. La costosa cubierta del elemento es destruida y no puede volver a utilizarse. Se encuentra presente una buena gama de isótopos, tanto estables como radiactivos. Muchas de las especies presentes son radiactivas. En la actualidad, el reciclado es aceptable sólo en forma marginal, desde el punto de vista político y quizá también desde el económico, pero no parece probable que siga siendo así. Para evitar la proliferación de las armas nucleares, Estados Unidos se ha pronunciado en contra del reprocesamiento del combustible, lo que puede resultar difícil de mantener desde un punto de vista económico.

[13]Kulcinski and Burleign (eds.), *The Technology of Controlled Nuclear Fusion*, vol. IV, NTIS, U.S. Dept. of Commerce, 1976; Choi (ed.), *Engineering Problems of Fusion Research*, vols. 1 and 2, IEEE, Piscataway N.J., 1981.

[14]Addinall and Ellinton, *Nuclear Energy in Perspective*, Kogan Page, London, 1982.

BIBLIOTECA

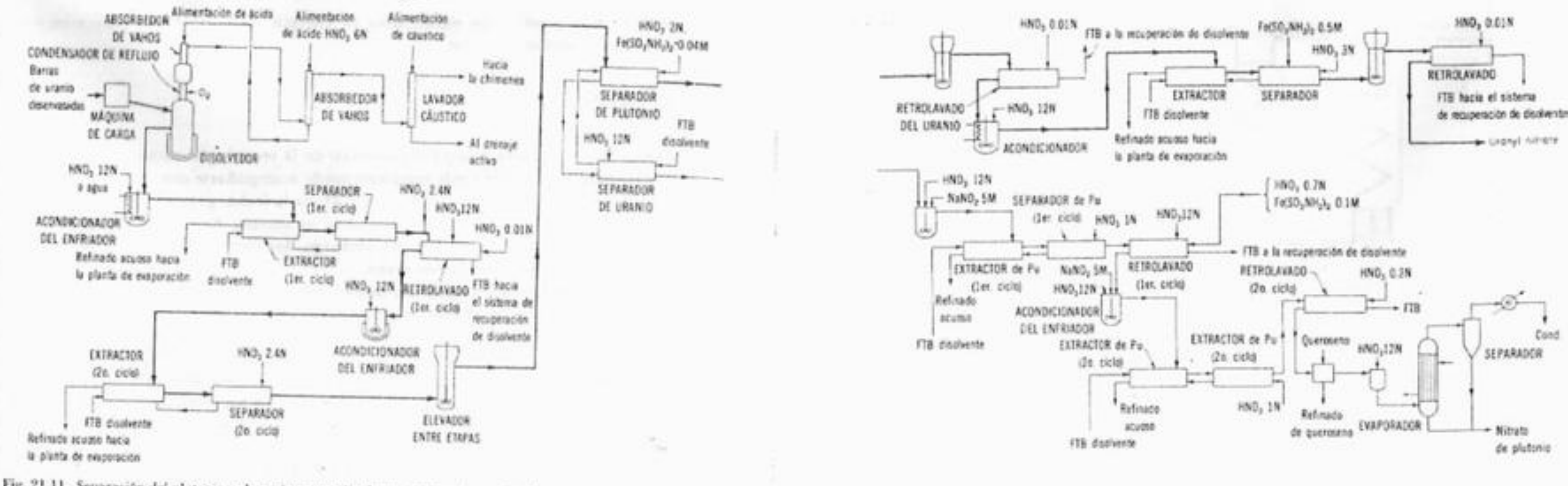


Fig. 21.11. Separación del plutonio y el uranio por medio de una extracción por disolventes, a partir de combustibles nucleares gastados. [*Para los detalles, véase Chem. Eng.* 71 (25) 148 (1964).]

En el diagrama de flujo de la figura 21.11 se describe la planta de recuperación de la Atomic Energy Authority del Reino Unido, en Windscale, en la que se utiliza el proceso FTB-queroseno. Después de ser disueltos en HNO_3 acuoso, los productos de la fisión se separan por extracción de los nitratos de uranio y de plutonio en un disolvente orgánico, el fosfato de tributilo (FTB) y queroseno. Esto deja a los productos contaminantes de la fisión como "refinado acuoso para la planta del evaporador". La extracción con el segundo disolvente se hace sobre todo para separar el uranio del plutonio; se efectúa añadiendo sulfamato ferroso para reducir el Pu^{4+} a Pu^{3+}, un catión incapaz de formar complejos estables con el FTB y que, por lo tanto, es eliminado de la corriente del uranio orgánico. La solución acuosa de plutonio es oxidada al grado de Pu^{4+} (HNO_3 y $NaNO_2$), de modo que el plutonio pueda ser extraído con FTB de la solución que contiene sus productos residuales de fisión (el refinado acuoso). Por medio de una sucesión de acidificaciones-oxidaciones y de extracciones por disolventes, seguidas por un lavado y evaporación con queroseno; se obtiene una solución pura de nitrato de plutonio. La purificación del uranio, después de separarlo del Pu^{3+}, transfiere el uranio todavía impuro a la corriente de FTB por un "retrolavado" en una solución acuosa de HNO_3 diluido, y se recupera el FTB. Después se utiliza otra extracción con FTB para extraer uranio después de una acidificación como HNO_3 3 *N*, y se lleva a cabo una segunda reducción con sulfamato ferroso para eliminar trazas de impurezas solubles en agua (plutonio, etc., como "refinado acuoso para la planta de evaporación"). Finalmente, una extracción del disolvente FTB con una solución de HNO_3 0.01 *N* da como resultado una solución acuosa pura de nitrato de uranilo, que se desnitrifica para dar UO_3. Estos procesos requieren precauciones extremas para proteger

contra la radiación a las personas que trabajen cerca de ellos, y deben emplearse varios pies de concreto denso para proteger a los trabajadores. Con frecuencia, el trabajo realizado dentro de estas unidades (llamadas celdas) se lleva a cabo a control remoto.

En la actualidad no existen plantas comerciales de reprocesamientos[15] en Estados Unidos, aunque una ya está construida pero no tiene licencia. En varios países extranjeros, como Bélgica, Francia, la República Federal Alemana, el Reino Unido, India, Italia, Japón y la U.R.S.S., trabajan estas unidades. Existe el temor de que el plutonio de estas plantas pueda caer en manos de grupos terroristas o de naciones hostiles, lo que restringe su construcción.

ISÓTOPOS[16] Y SEPARACIÓN DE LOS ISÓTOPOS

La existencia de isótopos estables era conocida desde antes que se desarrollara la tecnología nuclear, pero la industria nuclear ha dado un gran ímpetu a la separación y al empleo de los isótopos. La capacidad que tienen los reactores nucleares para la transmutación ha hecho que la manufactura de isótopos sea algo relativamente sencillo. Algunos de los principales isótopos aislados son: U^{235}, D_2O para utilizarse como modera-

[15] O'Donnell, Sandberg, and Brooksbank, Restoring Commercial Reprocessing in the United States, *Nucl. Eng. Int.* 27 (331) 30 (1982).

[16] Villani, Isotope Separation; American Nuclear Society Monograph, American Nuclear Society, Hinsdale, Ill., 1976.

dor eficiente. B^{10} para controlar el reactor y para las barras de seguridad. Sr^{90} y Cs^{137} para esterilizar alimentos y aguas negras, y tritio y Kr^{85} para fuentes de luz compactas y portátiles. La lista es larga y está creciendo a medida que se estudian con detalle los desechos de la defensa, que son los residuos del ciclo de producción militar.

Es posible la producción de isótopos por transmutación planeada, pero en los procesos económicos para producir grandes cantidades es más frecuente obtenerlos separando algunas mezclas elementales que existen en la naturaleza, o bien extraerlos como subproductos. Se han estudiado los residuos de la defensa como fuentes de isótopos, por varias razones: (1) el material está presente y su almacenamiento crea problemas, (2) las dificultades de almacenamiento pueden reducirse si se aíslan algunos emisores fuertes de calor y/o de radiación, manejándolos por separado y (3) estos residuos constituyen una mina de materiales raros o inexistentes en la naturaleza, que pueden tener usos importantes. La separación de los isótopos es más difícil que los procesos químicos usuales, pero existen varias técnicas bien establecidas. Importantes cantidades de isótopos se separan por destilación, intercambio químico, electrólisis, difusión gaseosa, procesos gravitacionales, difusión térmica y procesos aerodinámicos (toberas). Entre otros procesos que sirven para la separación, pero que resultan demasiado costosos en la actualidad o ni siquiera están desarrollados, se encuentran los procesos láser fotoquímicos/fotofísicos, la cromatografía, la adsorción, los procesos electromagnéticos y los procesos biológicos.

DEUTERIO. El deuterio ha tenido mucha demanda y se fabrica en gran escala. Como D_2O, su precio corriente es más o menos de 250 dólares el kilogramo. Para obtenerlo, se ha utilizado el intercambio catalítico entre el hidrógeno y el agua, la electrólisis, la destilación del hidrógeno líquido, los intercambios con NH_3 o con H_2S, y muchos otros procesos de separación. En general, las plantas productoras de deuterio dependen en gran medida de las unidades productoras de amoniaco, debido a la disponibilidad de grandes cantidades de hidrógeno.

B^{10}. El B^{10} existe naturalmente en una concentración de 19.8% y se concentra a 40 y hasta 95% para utilizarlo en las barras de control, por medio de una distribución de intercambio con etapas múltiples del complejo débil entre el éter dimetílico y el trifluoruro. El precio es de 4 a 9 dólares el gramo de B^{10} contenido.

Li^7. El Li^7 existe en la naturaleza con 92.6% de pureza y se concentra por un método ya clasificado en forma corriente. Se vende a aproximadamente 3 dólares el gramo de Li^7 contenido. El $LiOH^7$ se produce en pequeñas cantidades porque tiene afinidad escasa con los neutrones, que lo hace deseable para el control de pH del agua del reactor.

TRITIO. El tritio, H^3, se obtiene en reactores moderados con agua pesada por medio de la reacción:

$$^{6}_{3}Li + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{3}_{1}H + ^{4}_{2}He$$

También se obtiene por destilación del hidrógeno líquido. Es muy importante en los trabajos de fusión nuclear, debido a que su principal reacción de fusión se lleva a cabo a una temperatura baja, comparada con la de otras sustancias.

ISÓTOPOS DIVERSOS. Los isótopos pueden utilizarse como trazadores en estudios de química estructural, en investigación biológica, química y física, así como en estudios geológicos. El Co^{60} se emplea para esterilizar artículos médicos en los hospitales, alimentos y aguas negras. El Sr^{90} y el Cs^{137} también son útiles porque emiten radiación esterilizante. El tritio y el Kr^{85} pueden emplearse para fabricar lámparas que funcionan durante mucho tiempo en lugares remotos y que no necesitan una fuente externa de energía. El paladio, el rodio y el rutenio también se hallan presentes en cantidades sustanciales en los residuos de la defensa y pueden recuperarse de manera económica.[17] Los elementos trazadores son herramientas experimentales excepcionales, tanto por su diversidad como por su aplicación.

PROTECCIÓN CONTRA LA RADIACTIVIDAD[18]

El peligro que representa la radiación constituye un tema que se aborda con frecuencia desde un punto de vista sumamente emocional, lo que tal vez se debe a que la radiación no puede ser detectada por los sentidos. Es posible protegerse contra la radiación por medio de aislantes (concreto denso, etc.) en la misma forma que se hace en la actualidad respecto a las tuberías de vapor o a los conductores eléctricos peligrosos. La radiación está siempre presente (de fondo) y se libera en cantidades importantes en el curso de procesos como la combustión del carbón y la minería común. La International Atomic Energy Agency (IAEA) hace notar[19] que no ha habido ninguna lesión seria o muerte, inducidas por radiación, en ninguna planta de energía nuclear desde que el primer reactor de energía nuclear se hizo crítico en 1956. Esto es un logro notable, si se considera que en 1982 había en operación 274 reactores nucleares, lo que representa 2500 años-reactor de experiencia en su operación. La extracción del carbón, o hasta viajar en automóvil, es mucho más peligroso que trabajar en un establecimiento nuclear. Más de 800 instalaciones nucleares en todo el mundo tienen acuerdos sobre seguridad con la IAEA, lo que representa el 98% de las instalaciones nucleares fuera de los países que tienen armas nucleares.

Es muy posible que haya contaminación de gases, líquidos y sólidos por sustancias que emitan radiaciones alfa, beta y gamma, y deben tomarse precauciones contra esto. Blindajes de apenas una fracción de pulgada, hechos con algún material común, detienen las partículas alfa y las beta, pero la protección contra la radiación gamma y contra los neutrones requiere cantidades masivas de materiales densos como concreto pesado, plomo, acero, vidrio de borosilicato, o cerca de 7 m de agua común. Desde luego, el blindaje no constituye el único problema, pues la contención también debe tomarse en cuenta. No debe permitirse que los gases escapen, y los materiales activos deben mantenerse aislados detrás de los blindajes para que éstos resulten eficaces. El Sr^{90} y el Cs^{137} (fragmentos de la fisión) son preocupantes a causa de sus vidas medias re-

[17] Jensen, Rohrmann, and Perrig, address before American Nuclear Society, June 1980.

[18] Roussin, Abbott, and Bartine (eds), *Nuclear Reactor Shielding*, Science Press, New York, 1977.

[19] *IAEA Annual Report*, 1980.

lativamente moderadas (28 y 30 años, respectivamente), pues los organismos vivos tienden a concentrar estos isótopos de las soluciones diluidas en forma selectiva. A menos que estos materiales se excluyan de las descargas a las aguas públicas, pueden entrar en la cadena alimentaria. Este fenómeno no se limita a los isótopos nucleares; la concentración biológica del mercurio fue causa de la enfermedad de Minimata, que llevó a la prohibición del empleo de celdas de mercurio en la manufactura de sosa cáustica y cloro en Japón. A pesar de estos problemas, existen buenas soluciones confiables para el problema de la contención, y en un congreso sobre seguridad que se llevó a cabo recientemente[19], se concluyó que "no existe ningún factor a propósito de seguridad, que limite el empleo y el desarrollo de la energía nuclear".

ELIMINACIÓN DE DESECHOS[20]

La eliminación de desechos nucleares presenta problemas, pero en la actualidad, la mayor parte de ellos son más de carácter político que tecnológico. Algunos materiales radiactivos deben almacenarse durante siglos hasta que decaigan, convirtiéndose en materiales inofensivos; otros, se vuelven inocuos rápidamente.

El volumen de desechos que debe eliminarse es sorprendentemente pequeño. El almacenamiento temporal en tanques permite que decaigan los materiales de vida media corta. Los líquidos pueden concentrarse o sus sólidos disueltos pueden absorberse en resinas intercambiadoras de iones. También pueden convertirse en concreto o pueden vitrificarse, lo que permite almacenarlos en cuevas, minas de sal, pozos profundos, o en el océano. Si se separan los isótopos de vida larga para manejarlos, los contratistas pueden disminuir mucho el tiempo de almacenamiento para la mayor parte de los desechos nucleares. Ahora parece probable que, con la administración adecuada, la mayor parte de los desechos nucleares se volverán inocuos en unos 100 años. La cantidad que requiera almacenamiento geológico puede ser sumamente pequeña. En Estados Unidos no se favorece arrojarlas al mar por la posibilidad de que causen daños al ecosistema y por el gasto que implicaría la recuperación en las profundidades del mar si esto fuera necesario. Sin embargo, en otros países se sigue empleando esta práctica.

REFERENCIAS SELECTAS

Addinall, E. and H. Ellington: *Nuclear Power in Perspective*, Nichols, New York, 1982.

Advances in Nuclear Science and Technology, vols. 1-13, Plenum, New York, 1981.

Annual Reports to Congress, vol. III, U.S. Department of Energy, DOE/EIA-0173[79]/3. U.S. DOE, National Energy Information Center, Washington D.C., 1980.

"The Clinch River Breeder Reactor Project: a Briefing for Engineers," *Proceedings of the Breeder Reactor Corporation*, April 1975, Information Session, PMC-74-02, CONF-741087, USAEC Technical Information Center, Oak Ridge, Tenn., 1975.

Donnelly: *Major Observations and Conclusions of the Report of the International Fuel Cycle Evaluation (INFCE) and Their Implications of U.S. Non-Proliferation Policy*, Congressional Research Service, Library of Congress, Washington, D.C., 1980.

Dunderstadt, J. J. and L. J. Hamilton: *Nuclear Reactor Analysis*, Wiley, New York, 1976.

Glastone, S.: *Principles of Nuclear Reactor Engineering*, Van Nostrand, New York, 1955.

Glasstone, S. and A. Sesonske: *Nuclear Reactor Engineering*, Van Nostrand, New York, 1963.

Graves, H. W. Jr.: *Nuclear Fuel Management*, Wiley, New York, 1979.

Kniel, R. A.: *Nuclear Energy Technology: Theory and Practice of Commercial Nuclear Power*, McGraw-Hill, New York, 1982.

Lawroski, S. and M. Levenson: *The Redox Process—A Solvent Extraction Reprocessing Method for Irradiated Uranium*, USAEC, TID-7534, Oak Ridge, Tenn., 1957.

Long, J. T.: *Engineering for Nuclear Fuel Reprocessing*, Gordon and Breach, New York, 1967.

Moore, J. G. (ed.): *Scientific Basis for Nuclear Waste Management*, vol. 3, Plenum, New York, 1981.

The National Plan for Radioactive Waste Management, Working Draft 4, U.S. Dept. of Energy, Washington D.C., 1981.

Nuclear Energy Policy Study Group, Nuclear Power Issues and Choices, Ballinger, Cambridge, Mass., 1977.

Rust, J. H.: *Nuclear Power Plant Engineering*, Haralson, Buchanan, Ga., 1979.

Simnad, M. T.: *Fuel Element Experience in Nuclear Reactors*, Gordon and Breach, New York, 1971.

Statistical Data of the Uranium Industry, U.S. Department of Energy GJO-100(80), Bendix Field Engineering Corp., Grand Junction, Colo., 1980.

U.S. Department of Energy, *Technology for Commercial Radioactive Waste Management*, DOE/ET-0028, vols. 1-5, National Technical Information Service, Springfield, Va., 1980.

Villani, S: *Isotope Separation*, American Nuclear Society Monograph, American Nuclear Society, Hinsdale, Ill., 1976.

Weinberg, A. M.: *The Future of Nuclear Power*, Proceedings of the ANS/ENS Topical Meeting on Thermal Reactor Safety, CONF-800403, vols. 1 and 2, American Nuclear Society, LaGrange, Ill., 1980.

Weisman, J. (ed.): *Elements of Nuclear Reactor Design*, Elsevier, New York, 1977.

Capítulo 22

Explosivos, propulsores y agentes químicos tóxicos

Muchos químicos e ingenieros químicos tienden a enfocar el tema de los explosivos y los propulsores partiendo de la observación de los efectos causados por su empleo final, que con frecuencia son espectaculares y dramáticos. La manufactura de explosivos es un campo creciente y en constante cambio que necesita mucho de profesionales innovadores. Las operaciones unitarias usuales se aplican aquí con nuevas y frecuentemente difíciles restricciones, debido a la naturaleza de los productos. Los procesos continuos están reemplazando a los intermitentes en la nitración, emulsificación y gelación, mejorando la uniformidad del producto y con un costo menor. Los recientes avances en el control de procesos por computación han encontrado muchas aplicaciones en la manufactura. Los explosivos comerciales son esenciales para industrias como la minera y la de explotación de canteras, la de la construcción, la exploración geofísica y el corte y formado de metales. Algunos trabajos de ingeniería, de suma importancia, como la construcción de túneles y presas, serían imposibles, desde el punto de vista económico, sin los explosivos. En la tabla 22.1 se resume el consumo de explosivos en Estados Unidos.

HISTORIA Y ECONOMÍA. Una mezcla explosiva hecha con azufre, carbón y nitrato sódico, llamada pólvora negra, ya era conocida por los chinos desde hace siglos; su empleo como propulsor de proyectiles se demostró poco después de 1300. Los descubrimientos de la nitroglicerina y de la nitrocelulosa poco antes de 1850, así como la invención de las dinamitas y del detonante de fulminato de mercurio poco después, fueron hechos memorables de la era de los altos explosivos. La pólvora sin humo se hizo por primera vez en 1867. La demanda de propulsores más poderosos y uniformes para el programa espacial constituyó un reciente y nuevo reto. En tiempos de guerra se requieren cantidades mayores; por ejemplo, en Estados Unidos se manufacturaron, más o menos 3×10^9 kg, entre enero de 1940 y el día de la victoria sobre el Japón. Los usos industriales y comerciales son muy importantes: 1.6×10^9 kg/año en 1982. Aunque hay muchos compuestos y mezclas que son explosivos, sólo unos cuantos de ellos,

Tabla 22.1 Consumo industrial de explosivos en Estados Unidos (en miles de toneladas métricas)

	1977	1978	1979	1980
Minería del carbón	952	986	1017	1138
Minería de metales	203	261	279	254
Minería de canteras y de compuestos no metálicos	238	275	297	284
Trabajo de construcción y otros usos	294	264	267	267
Total, industrial	1687	1786	1860	1945

FUENTE: *Minerals Yearbook*, U. S. Bureau of Mines, 1982.

en comparación, son adecuados para utilizarse como explosivos, en virtud de las restricciones críticas en cuanto a estabilidad, seguridad y precio. La mayor parte de los compuestos explosivos son demasiado caros y sensibles para ser utilizados con frecuencia.

TIPOS DE EXPLOSIVOS

Un explosivo es un material que, bajo la influencia de un choque térmico o mecánico, se descompone con rapidez y en forma espontánea, desprendiendo gran cantidad de calor y mucho gas. Los gases calientes causan una presión extremadamente alta si el explosivo está colocado en un espacio confinado. Los explosivos difieren mucho entre sí, en cuanto a su sensibilidad y a su potencia. Sólo aquellos de naturaleza relativamente insensible, capaces de ser controlados y que tengan un alto contenido de energía, son de importancia desde el punto de vista industrial o militar. Existen tres tipos fundamentales de explosivos: los mecánicos, los atómicos y los químicos. En este capítulo se tratan los explosivos químicos, para poder clasificarlos es conveniente dividirlos en dos, de acuerdo con su comportamiento:

1. Explosivos detonantes, o de alto poder: (a) explosivos primarios o iniciadores (detonadores); (b) explosivos detonadores auxiliares y secundarios.
2. Explosivos deflagrantes o de bajo poder.

Existe gran diferencia entre los tipos detonante y deflagrante de explosivos: los de alto poder detonan a velocidades muy altas, entre 2 y 9×10^3 m/s, y el frente de la reacción es un fenómeno de choque que se mueve activamente a través del material. Los explosivos de bajo poder, o propulsores, se queman en capas paralelas a la superficie, a bajas velocidades, de más o menos 10^{-2} m/s, y la reacción frontal consiste en una llama.

Cook[1] enlista los principales productos químicos explosivos según su uso, militar o comercial. Se obtienen variaciones en sus características explosivas por medio de (1) la alteración de algunas condiciones físicas, como la densidad y la granulación y (2) la combinación de ingredientes como la parafina, el aluminio y ceras, por ejemplo. En la misma referencia aparece una tabla de aditivos no explosivos.

[1]Cook, *Science of High Explosives*, ACS Monograph 139, Reinhold, New York, 1958, p.4.; también Riegel, *Industrial Chemistry*, 7th ed., Reinhold, New York, 1974, pp. 676-685 *Ésta contiene* una extensa lista, junto con usos y características.

EXPLOSIVOS INICIADORES O PRIMARIOS. Los explosivos iniciadores o primarios, son materiales bastante sensibles al choque y al calor y que pueden hacerse explotar por medio de la aplicación de una chispa, una llama, por fricción, o con una fuente de calor de magnitud apropiada. Son muy peligrosos en su manejo y se emplean en cantidades relativamente pequeñas para empezar la explosión de cantidades mayores de explosivos menos sensibles. Los explosivos iniciadores se emplean, por lo general, en cápsulas fulminantes, en detonadores y en cebos fulminantes. Son, a menudo, sales inorgánicas, mientras que los detonadores auxiliares y otros explosivos de alto poder, así como muchos propulsores convencionales son, en gran proporción, materiales orgánicos.

Entre los explosivos primarios que se usan están el fulminato de mercurio [$Hg(ONC)_2$], el azuro de plomo $Pb(N_3)_2$, el estifnato básico de plomo (trinitroresorcinato), el diazodinitrofenol y la tetracina (un complejo compuesto de nitrógeno conjugado). La mayor parte de las composiciones para cebado consisten en mezclas de explosivos primarios, combustibles y oxidantes. Como ejemplo está la mezcla de 15% de sulfuro de antimonio, 20% de azuro de plomo, 40% de estifnato básico de plomo, 20% de nitrato de bario y 5% de tetracina. Se puede añadir goma, que actúa como adhesivo, y vidrio molido, que aumenta la fricción interna.

DETONADORES AUXILIARES EXPLOSIVOS DE ALTO PODER. Los detonadores explosivos de alto poder son materiales insensibles, tanto a choque mecánico como a la llama, pero que estallan con gran violencia cuando son inducidos por un choque explosivo, como el que se obtiene al hacer detonar una pequeña cantidad de un explosivo primario que esté en contacto con el explosivo de alto poder. De esta forma, son amplificadores de la energía. La descomposición se lleva a cabo por medio de la detonación que es una ruptura química rápida de los enlaces, que progresa directamente a través de la masa del explosivo. Se cree que la detonación es una reacción en cadena que sucede a velocidades de alrededor de 6000 m/s. Es esta velocidad elevada de liberación de energía, más que la energía total emitida, lo que hace que un producto sea explosivo. La nitroglicerina tiene sólo la octava parte de la energía de un peso equivalente de gasolina. Por otra parte, la mayor parte de los explosivos, si no se tienen encerrados y no se golpean, simplemente se queman si son encendidos.

Entre los detonadores auxiliares de importancia están la RDX (ciclotrimetilenotrinitramina), el TNPE (tetranitrato de pentaeritrol) y la tetril (2,4,6-trinitrofenilmetil nitramina). También hay algunos detonadores resistentes al calor, por ejemplo la HMX (ciclotetrametilenotetranitramina).

AGENTES DETONANTES. Los agentes detonantes son poderosos agentes explosivos que no pueden ser detonados por medio de un fulminante detonador del No. 8 cuando no están confinados. Por lo tanto, su manejo es muy seguro. Se necesita un poderoso detonador auxiliar para iniciar la detonación.

EXPLOSIVOS DE LECHADA. Los explosivos de lechada son mezclas de nitrato de amonio que, con frecuencia, contienen otro oxidante, así como un combustible disperso en un medio fluido que, entre otras funciones, controla la reología de la lechada del gel.

CARACTERÍSTICAS DE LOS EXPLOSIVOS

Se ha estado empleando una tecnología sumamente interesante para determinar las características de los explosivos. En gran parte es empírica, pero las mediciones de poderes caloríficos, velocidades de combustión y de detonación, capacidad destructiva, sensibilidad, etc., reflejan la aplicación de instrumentos modernos al estudio de fenómenos de alta velocidad, y los resultados son un tributo a la habilidad y a la tecnología de los científicos y de los técnicos dedicados a los explosivos.

Deben hacerse pruebas en forma normalizada, que deben tomarse en cuenta para determinar la sensibilidad al impacto y al calor, la estabilidad durante el almacenamiento, la capacidad destructiva (potencia rompedora), la fuerza explosiva por unidad de peso, la volatilidad, solubilidad, densidad, higroscopicidad, compatibilidad con otros explosivos, así como con aditivos y con los posibles metales utilizados en los contenedores, la resistencia a la hidrólisis y la toxicidad.

La potencia rompedora de un explosivo se mide haciendo estallar una cantidad medida de éste en una bomba de arena, un recipiente de paredes muy resistentes que se llena con arena gruesa estándar, que es triturada por la explosión. La arena triturada se mide por cribado, y a partir de este dato se determina la fuerza del explosivo. Otra prueba de naturaleza algo semejante es la prueba del bloque, de Trauzl. En esta prueba se determina la potencia del explosivo por medición del inflamiento de un cilindro de plomo suave en el que se inserta el explosivo y se hace estallar. Los resultados se expresan en términos del aumento en volumen, indicado en centímetros cúbicos, que es causado por la detonación del explosivo. Es probable que la potencia rompedora sea una combinación de fuerza y velocidad. Cook asegura que no existe razón para creer que la potencia rompedora sea energía, pues parece estar directamente relacionada con la presión de detonación.[2]

La sensibilidad que presenta un explosivo al impacto [3] se determina midiendo la altura desde la cual debe dejarse caer un peso estándar para detonar el explosivo.

Es importante que los explosivos que se emplean en las minas, en especial en las de carbón, sean de un tipo que al estallar desprendan menos de cierta cantidad de gases tóxicos, especificada y permitida, según haya sido determinada o especificada por las agencias reguladoras federales o estatales, y que produzcan una llama mínima. Este último requisito garantiza que el explosivo sea incapaz de hacer arder alguna mezcla de aire y polvo de carbón, o de aire y metano (mezcla conocida como grisú), que aparecen en forma inevitable en las minas de carbón. El Bureau of Mines prueba los explosivos que van a utilizarse en las minas y especifica sus propiedades; se les conoce, por lo general, como permisibles, que difieren de otros explosivos, en particular de la pólvora negra, en forma muy marcada por el hecho de que producen una llama pe-

[2]Cook, op. cit., p. 271.

[3]Macek, "Sensitivity of Explosives," *Chem. Rev.* 62, 41 (1962) (140 referencias).

queña y de duración sumamente corta. Los explosivos permisibles contienen enfriadores para regular la temperatura de su llama, para reducir así todavía más la posibilidad de inflamar varios tipos de mezclas combustibles. En la tabla 22.2 se muestran las características de los explosivos.

EXPLOSIVOS INDUSTRIALES

El costo por unidad de trabajo realizado (la fragmentación de material o el desplazamiento sin fragmentación) es casi tan importante como la seguridad para los explosivos industriales. Los agentes actuales son menos caros y mucho más seguros que sus predecesores.

HISTORIA. La pólvora negra ha sido el agente explosivo preferido debido a que sus efectos son menos fragmentadores. Es una mezcla íntima de KNO_3, azufre y carbón, en proporciones aproximadas de 75:15:10. Más o menos el 50% de los productos de la combustión son sólidos, y sus llamas tienen un gran poder inflamante, que es indeseable en lugares donde haya gases o sólidos combustibles, pero que es útil para propulsores inflamables.

A partir de 1860, la dinamita dominó la industria de los explosivos durante un siglo, pero su empleo actual es pequeño y sigue disminuyendo.

AGENTES EXPLOSIVOS Y LECHADAS EXPLOSIVAS. Los agentes explosivos y las lechadas explosivas se han convertido en los principales explosivos industriales porque pueden manejarse con maquinaria simple y casi sin peligro, y también porque su costo es muy bajo. Por lo general se trata de mezclas de nitrato de amonio sensibilizadas con combustibles no explosivos, como el aceite o la cera. Cuando se encienden en forma adecuada, estas mezclas producen energías que rebasan la de la dinamita y que son mucho más baratas. El nitrato de amonio es la sustancia explosiva más utilizada en el mundo.

Cook enlista los tipos y composiciones de los explosivos industriales actuales (véase también la Tabla 22.3). Los explosivos juegan un papel tan importante en la economía de Estados Unidos que se ha sugerido que su consumo se tome como un índice confiable de la atmósfera general, tanto científica como técnica. Véase la tabla 22.4 en lo que se refiere al consumo de explosivos en la industria minera de Estados Unidos. Es muy posible que la actual crisis de energía estimule el uso de explosivos, en especial, para la minería del carbón y de algunos minerales domésticos de baja graduación.

NITROGLICERINA Y DINAMITA. La nitroglicerina fue el primer explosivo de alto poder que se empleó en gran escala. La nitración se efectúa añadiendo lentamente glicerol de alta pureza (99.9% +) a una mezcla que tenga la composición aproximada que sigue: H_2SO_4, 59.5%; HNO_3, 40% y H_2O, 0.5%. La nitración se logra en unos 60 o 90 minutos, en nitradores agitados que estén equipados con serpentines enfriadores, de acero, que conduzcan una salmuera[4] y 5°C para mantener la temperatura por debajo.

[4]La salmuera puede estar a una temperatura un poco inferior a 5°C, pero la nitroglicerina pura se congela a 12.8°C. El congelamiento sería peligroso, ya que podría interferir con el control de la temperatura.

Tabla 22.2 Resumen de características de los explosivos

Nombre	Fórmula	Productos por peso-fórmula	Qv, J/kg	T,°C	f, kg/cm²	V, m/s	Expansión de Trauzl, cc/10 g	Potencial × 10⁵ kg-m
Pólvora	$2KNO_3 + 3C + S$	$N_2 + 3CO_2 + K_2S$	2098	2090	2970		30	2.1
Nitrocelulosa	$C_{24}H_{29}O_9(NO_3)_{11}$	$20.5CO + 3.5CO_2 + 14.5H_2O + 5.5N_2$	5234	2800	10000	6100	420	5.3
Nitroglicerina	$C_3H_5(NO_3)_3$	$3CO_2 + 2.5H_2O + 1.5N_2 + 0.25O_2$	6389	3360	9835	8500	590	6.5
Nitrato de amonio	NH_4NO_3	$2H_2O + N_2 + 0.5O_2$	1608	1100	5100	4100	300	1.6
TNT	$C_7H_5(NO_2)_3$	$6CO + C + 2.5H_2 + 1.5N_2$	2747	2200	8386	6800	260	2.8
Acido pícrico	$C_6H_2(OH)(NO_2)_3$	$6CO + H_2O + 0.5H_2 + 1.5N_2$	3546	2717	9960	7000	300	3.6
Picrato de amonio	$C_6H_2(NO_2)_3ONH_4$	$6CO + H_2O + 2H_2 + 2N_2$	2604	1979	8537	6500	230	2.6
Tetrilo	$C_7H_5N_5O_8$	$7CO + H_2O + 1.5H_2 + 2.5N_2$	3802	2781	10830	7229	320	3.9
Fulminato de mercurio	$Hg(ONC)_2$	$Hg + 2CO + N_2$	1759	4105	5212	3920	213	1.8
Azuro de plomo	PbN_6	$Pb + 3N_2$	2864	3180	8070	5000	250	2.9

FUENTE: Según Meyer, *Science of Explosives*, Crowell, New York, 1943; para investigaciones más recientes sobre las características de los explosivos, véase, Cook, *Science of High Explosives*, Monografía 139 de ACS, Reinhold, New York, 1958, p. 284, tabla 12.1; puede encontrarse una lista más completa en Riegel, *Industrial Chemistry*, 7a. ed., Reinhold, New York, 1974, pp. 570-596.
NOTA: Qv = calor de explosión a volumen constante (pequeño en comparación con el de los combustibles, pero los explosivos ejercen su energía rápidamente); T_e = temperatura de explosión, f = presión específica, por ejemplo, la ejercida por 1 kg en un volumen de 1 L al calor de T_e, V = velocidad de la onda de detonación (medida en general, por medio de fotografía de alta velocidad).

Tabla 22.3 Clases de lechadas explosivas bien caracterizadas y de agentes explosivos en lechada

Designación*	% de sensibilizador	Oxidante†	Agua, % Nominal	Agua, % Intervalo
SE-TNT	17 – 60 TNT	NA, NS, NB, CS, PNa, C	15	8–40
SE-CB	15 – 35 CB	NA, NS, C	15	12–16
SE-PSH	20 – 60 PSH	NA, NS, NB, CS, PNa, C	15	2–20‡
SE-PSHAP	20 – 60 HSSP	NA, NS, C	15	2–20‡
SE-TNT/Al	5 – 25/0.5 – 40 TNT/Al	NA, NS, PNa, C	15	10–30
SE-PSH/Al	10 – 25/1 – 40 PSH/Al	NA, NS, C	15	12–30
SBA-Al	0.1 – 40 Al 0 – 12 combustible	NA, NA/PNa, NA/PNa, PNa	15	6–30‡
SBA-combustible	4.0 – 15 combustible sólido	NA, NA/NS, PNa, CS	15	3–16‡

*TNT, trinitrotolueno, CB, composición B; PSH, pólvora sin humo; PSHAP, pólvora sin humo de alto poder; combustible, de varios tipos: azufre, gilsonita, otros hidrocarburos sólidos, lignosulfonato de NH_4 y otros.
† NA, nitrato de amonio; NS, nitrato de sodio; NB, nitrato de bario; PNa, perclorato de sodio; CS, clorato de sodio; C, combinaciones (NA-CS incompatible).
‡ Un bajo porcentaje requiere diluyentes del agua, como formamida, etilenglicol, azúcar o melazas.
FUENTE: *Ind. Eng. Chem.* 60 (7) 44 (1968). Reimpreso con autorización de la American Chemical Society.

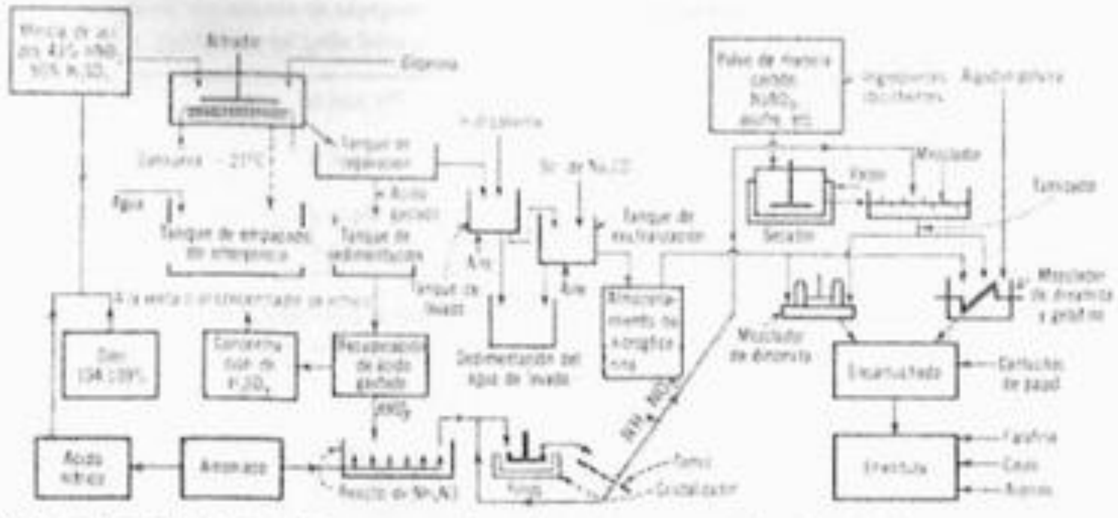
de 10°C. Después de la nitración, se deja que fluya la mezcla de nitroglicerina y ácido gastado a través de un canal (un canal se limpia más fácilmente en forma completa que una tubería) hacia unos tanques de separación y de sedimentación que se encuentran a cierta distancia del nitrador. La nitroglicerina se separa con cuidado del ácido y se envía al tanque de lavado, donde se lava dos veces con agua caliente y con una solución de carbonato de sodio al 2% para asegurar la eliminación completa de cualquier ácido que hubiera quedado. Se siguen dando lavados adicionales con agua caliente hasta que no queden trazas de alcalinidad. Véase la figura 22.1, en la que se enlistan también las cantidades de materias primas. El producto es realmente trinitrato de glicerilo, y la reacción es una esterificación.

Hay unos nitradores pequeños, de acero inoxidable, con agitación continua (los Biazzi y otros tipos) que dan mayores rendimientos con menores costos de operación, y que ofrecen mayor seguridad que el proceso intermitente que se muestra en la figura 22.1, debido a que, en un momento dado, se está procesando mucho menos material y

Tabla 22.4 Distribución del consumo de explosivos en la industria de los minerales, en Estados Unidos*
(Incluye la minería del carbón, de metales, la extracción de piedra en canteras y la extracción no mineral)

	1977	1978	1979	1980
Nitrato de amonio-combustóleo, mezclados y sin procesar, %	85.5	83.9	83.8	85.9
Geles de agua y lechadas, %	8.9	11.6	12.0	9.9
Otros explosivos de alto poder, %	4.0	3.4	2.9	2.7
Explosivos permitidos, %	1.6	1.0	1.3	1.4
Total, miles de toneladas métricas	1392	1522	1587	1676

* Calculado a partir de datos en el *Minerals Yearbook, 1982*



Para producir 1 t de nitroglicerina, se requieren los siguientes materiales e instalaciones:

HNO_3 (100%)	1000 kg	Refrigeración	Equivalente a 1.5 t de hielo
	(10% recuperado)		
H_2SO_4 (100%)	1000 kg	Mano de obra directa	5 horas-hombre
	(96% recuperado)		
Glicerina	430 kg		

Fig. 22.1. Diagrama de flujo para la manufactura de nitroglicerina y de dinamita. Por lo general se necesita un evaporador entre el reactor del nitrato de amonio y el cristalizador.

por ello el control es más sencillo. La mayor parte de las corrientes están en forma de emulsiones, un estado más seguro de por sí. También se hacen otros nitratos de glicol en nitradores continuos.

La nitroglicerina es un líquido de apariencia semejante a la del glicerol original. Es sensible a los choques y se congela a 13°C; cuando está sólida es menos sensible. El sólido tiende a estallar en forma incompleta, por lo que la nitroglicerina congelada debe siempre derretirse antes de utilizarse. Para hacer que la nitroglicerina sea más segura y más fácil de manejar, se fabrica por lo general como dinamita. La dinamita se fabricó originalmente absorbiendo nitroglicerina en kieselguhr (diatomita), una especie de arcilla. En la dinamita moderna, por lo general se emplea aserrín pulverizado, nitrato de amonio o nitrato de sodio para absorber la nitroglicerina. Esta mezcla es de fácil manejo y puede lograrse que contenga hasta 75% de nitroglicerina sin que pierda su forma sólida. En virtud de la demanda de dinamita que no se congele, para los climas fríos, se utilizan dinamitas que contienen otros materiales cuyo objetivo es disminuir el punto de congelación de la mezcla, como, por ejemplo, el dinitrato de glicol. Estas dinamitas con anticongelante tienen potenciales tan grandes como el de la dinamita "convencional". La nitrocelulosa puede ser gelatinizada por la nitroglicerina, y el gel firme resultante se conoce comúnmente como dinamita en gelatina. La capacidad para actuar como una combinación de plastificante y explosivo hace que la nitroglicerina y el dinitrato de dietilenglicol (DNDEG), que es semejante, sean útiles en la manufactura de explosivos plásticos y de pólvora sin humo. Casi sin excepción, los nitrocompuestos y los ésteres del ácido nítrico que se emplean como explosivos, son

tóxicos. El grado de toxicidad varía mucho con el material en cuestión, pero la mayor parte son capaces de causar algún malestar agudo si se ingieren. La nitroglicerina tiene uso médico limitado como vasodilatador. Cualquier propiedad fuertemente tóxica pesaría mucho en contra de cualquier nuevo explosivo que pudiera introducirse.

PROPULSORES, COHETES Y PROYECTILES

PROPULSORES PARA ARMAS DE FUEGO. El propulsor más antiguo que se conoce es la pólvora negra, pero en la actualidad su uso resulta trivial. Se quema mal y con demasiada rapidez para emplearse como propulsor si los ingredientes se dejan muy finamente divididos. Si los ingredientes nada más se agitan juntos, se produce un material inútil. Se producen granos mayores por medio de un mezclado intenso,íntimo, y la mezcla, que realmente es un coloide denso, se hace en una mezcladora para trabajo pesado. La pólvora negra sigue siendo el mejor deflagrador de que se dispone.

La pólvora sin humo reemplazó a la negra por varias razones: la falta de humo, su potencia superior y sus mejores características durante el almacenamiento, pero, sobre todo, porque puede prepararse en forma de granos estables cuyo tamaño y forma definen las características de combustión, lo que hace posible la fabricación de cohetes y armas de gran tamaño. La pólvora sin humo es nitrato de celulosa coloidal que por lo general contiene un plastificante, como la nitroglicerina o el nitroglicol. A veces se le añade un plastificante no explosivo, como el ftalato de dibutilo, y por lo general se le pone 1% de difenilamina o alguna amina similar para mejorar su vida de almacenamiento. Cuando el único explosivo que se emplea es nitrocelulosa con un contenido de nitrógeno no superior al 13%, se le conoce como pólvora de una sola base; cuando se utilizan dos o más ingredientes explosivos (nitrocelulosa y nitroglicerina), los granos son menos frágiles y el producto se conoce como pólvora de base doble. La mayor parte de las armas deportivas emplean pólvora de base doble. Las pólvoras para uso militar con granos de más de 25 mm de diámetro se utilizan en fusiles grandes. La combustión de la pólvora sin humo se lleva a cabo a una velocidad relativamente constante en capas paralelas a la superficie encendida, así que la velocidad de desprendimiento de gas (y por tanto, la máxima presión de perforación) es controlada por la geometría del grano. La mayor parte de los granos para balas de fusil tienen perforaciones internas para controlar las velocidades de combustión de modo que sean presiones progresivas de perforación (que aumenten con el tiempo), presiones neutras (constantes respecto al tiempo) o decrecientes (decrecientes con el tiempo).

NITROCELULOSA.[3] Las propiedades explosivas del algodón nitrado se reconocieron hace mucho tiempo. El descubrimiento de métodos para convertir este material en una masa coloidal uniforme y densa redujeron la superficie y la rapidez de la explosión. Con el descubrimiento de métodos de estabilización adecuados para prolongar su vida

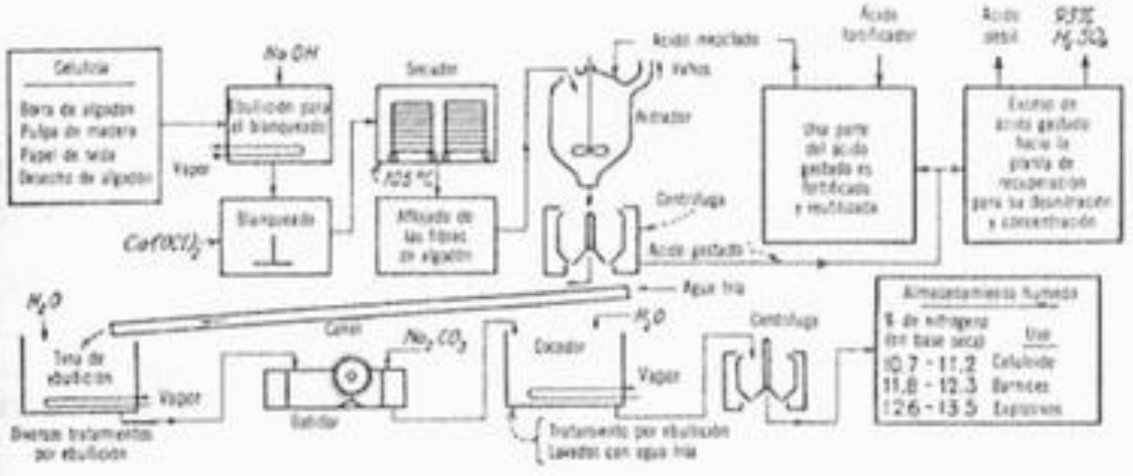
[3]Aunque la palabra "nitrocelulosa" se utiliza comúnmente para designar a la fibra de celulosa nitrada, el material no es un compuesto nitro sino un verdadero éster del ácido nítrico. Por lo tanto, el nombre de nitrato de celulosa es más adecuado, pero en la industria se emplea más el de nitrocelulosa.

de almacenamiento, la nitrocelulosa eliminó pronto a la pólvora negra como propulsor. La mayor parte de la nitrocelulosa se hace ahora a partir de fibras de madera y no de algodón.

La molécula de celulosa es compleja, con un peso molecular que llega a ser hasta de 300 000. Cualquier muestra de celulosa contiene una amplia distribución de moléculas, todas las cuales tienen la fórmula empírica $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$. Por lo tanto hay tres grupos hidroxilo por cada unidad fundamental (glucosa) que pueda ser esterificada con ácido nítrico para producir un contenido teórico de nitrógeno de 14%, que es más alto que el de cualquier producto empleado en forma comercial. La reacción es:

$$C_6H_7O_2(OH)_3 + 3HONO_2 + (H_2SO_4) \rightarrow C_6H_7O_2(ONO_2)_3 + 3H_2O + (H_2SO_4)$$

Las celulosas que no han sido completamente nitradas hasta trinitrato se utilizan como diferentes nitratos de celulosa industriales, como se muestra en la figura 22.2. Además de los ésteres nitrato, el ácido sulfúrico, que debe emplearse para que reaccione con el agua resultante de la nitración y para hacer que la reacción proceda hacia la derecha, forma algunos ésteres sulfato. Éstos son inestables, y su descomposición daría lugar a una peligrosa condición ácida en la pólvora almacenada si no se retiraran; se descomponen en el proceso de cocimiento.



Para producir 2.2 kg de nitrato de celulosa seco (0.75 kg de algodón crudo produce alrededor de 0.6 kg de fibras de algodón purificado) se requieren los siguientes materiales e instalaciones:

Borras de algodón	0.75 kg	Cloro	Variable, pero pequeño
HNO_3 (100%)	1.0 kg	Agua	227 L
H_2SO_4 (100%)	0.5 kg	Mano de obra directa	0.03 Horas-hombre
Na_2CO_3	0.002 kg		

Fig. 22.2. Diagrama de flujo para la manufactura del nitrato de celulosa (nitrocelulosa). NOTA: el contenido nitrógeno del nitrato de celulosa se controla por la composición de la mezcla ácida de nitración. La obtención de un producto de buena calidad depende del grado de la celulosa empleada y del cuidado que se dedique a los procedimientos de manufactura. Los pasos que se muestran son los del producto militar. En el

No debe dejarse que la nitrocelulosa terminada se vuelva ácida durante el uso o el almacenamiento, pues esto cataliza su descomposición posterior. Por ello, se añade un estabilizador que reaccione con cualquier traza de ácido nitroso, nítrico o sulfúrico que haya podido liberarse debido a la descomposición de la nitrocelulosa, y en esta forma se detiene su ulterior descomposición. Para la pólvora sin humo se emplea difenilamina (difenilurea en Gran Bretaña), y urea para el celuloide. La difenilamina forma una serie de compuestos inocuos con los gases desprendidos.

En la figura 22.2 se ilustra la manufactura comercial del nitrato de celulosa, con los pasos siguientes:

La pelusa de algodón, o la pulpa de madera, rica en α-celulosa, se purifica por ebullición en Kiers (tinas), con una solución diluida de sosa cáustica.

Se lleva a cabo un blanqueado con CaClOCl, NaOCl, o $Ca(OCl)_2$.

El algodón se seca, se esponja y se pesa.

Se prepara una mezcla ácida a partir de ácido fuerte y ácido gastado; se lleva a la temperatura adecuada y se pone en el nitrador.

La nitración (esterificación) se lleva a cabo, por lo general, en condiciones cuidadosamente controladas en un nitrador de "cuchara o mecánico".

La carga de un nitrador está formada por 14.5 kg de celulosa purificada. La celulosa se agita con aproximadamente 682 kg de mezcla ácida a 30°C durante alrededor de 25 min. La composición promedio del ácido usado es: HNO_3, 21%; H_2SO_4, 63%; N_2O_4, 0.5%; H_2O, 15.5%.

Toda la carga del nitrador se vacía en una centrífuga, en la que se separa el ácido gastado de la celulosa nitrada.

Una parte del ácido gastado se fortalece para ser reutilizada, y otra parte se vende, o bien se dispone de ella de alguna otra forma, por ejemplo, por desnitración y concentración del H_2SO_4.

La celulosa nitrada se empapa con agua, se lava por ebullición y se vuelve a lavar en un batidor.

Para producir pólvora sin humo, que es más estable en el almacenamiento, se emplea la siguiente purificación para destruir los ésteres sulfato, que son inestables, y para retirar completamente el ácido libre. (Éste es un procedimiento militar; en forma comercial, la celulosa nitrada se disuelve en un disolvente y se neutraliza químicamente; este procedimiento funciona bien y da un producto estable.)

Después de cuarenta horas de ebullición con, por lo menos, cuatro cambios de agua, la fibra se reduce a pulpa por medio de un batidor.

El algodón nitrado y lavado se cuece, hirviéndolo primero con una solución diluida de Na_2CO_3 (2.5 kg de carbonato de sodio por tonelada métrica de nitato de celulosa) y después lavándolo muchas veces con agua hirviente.

La nitrocelulosa cocida se libera de la mayor parte de su agua por centrifugación. Su contenido de agua es ahora de aproximadamente 28%.

En este punto, la nitrocelulosa se almacena, por lo general, y se le hace un examen de laboratorio.

El contenido de agua del algodón nitrado se reduce hasta un valor bajo, desplazando el agua con alcohol.

La celulosa nitrada se rompe y se convierte en un coloide denso al mezclarla con alcohol, éter, difenilamina y con otros agentes modificadores.

Se forman granos por extrusión utilizando troqueles, secándolos después y mezclándolos para formar los granos de pólvora sin humo. La forma más común es la de cilindro horadado ("macarrones") para armas pequeñas y la de cilindro horadado múltiple, o roseta, para armas más grandes.

La celulosa producida de esta forma contiene alrededor de 12.6% de nitrógeno y se conoce como piroalgodón. Si se emplea un ácido más fuerte, el contenido de nitrógeno puede hacerse hasta de 13.6%. El algodón nitrado que contiene 13.2% de nitrógeno, o más, se conoce como algodón pólvora. La pólvora sin humo moderna, para uso militar, contiene alrededor de 13.15% de nitrógeno y está hecha con una mezcla de piroalgodón y algodón pólvora.

La pólvora sin humo es una nitrocelulosa densa y coloidal que contiene cerca del 1% de difenilamina y una pequeña cantidad de algún plastificante, como el ftalato de dibutilo. En la figura 22.3 se muestra su proceso de manufactura.

Por medio de una variante de interés en este proceso de manufactura, se producen esferas, conocidas como pólvora para balas. La nitrocelulosa, junto con los aditivos, se disuelve en un disolvente, por ejemplo, en una mezcla de cetonas, para formar un barniz que después se emulsifica cuidadosamente con agua. Luego se invierte la emulsión para obtener esferas pequeñas, y el disolvente se elimina con calor. Estas esferas se tamizan para tener un tamaño uniforme y se les puede añadir nitroglicerina para obtener balas plastificadas, de doble base. El tratamiento con reguladores de la velocidad de combustión, como el dinitrotolueno, puede hacer que esta velocidad aumente a medida que el área para la combustión decrece. La esfera es, entre todas las formas posibles, aquella que presenta una disminución mayor en la combustión. Mediante el tratamiento adecuado se obtiene una bala de combustión progresiva. Las balas de mucho más de 3 mm no son prácticas, por lo que sólo se hacen municiones hasta de calibre 50 (diámetro de bala de 0.5 in = 12.7 mm). Gran parte de las municiones deportivas están hechas con pólvora para bala.

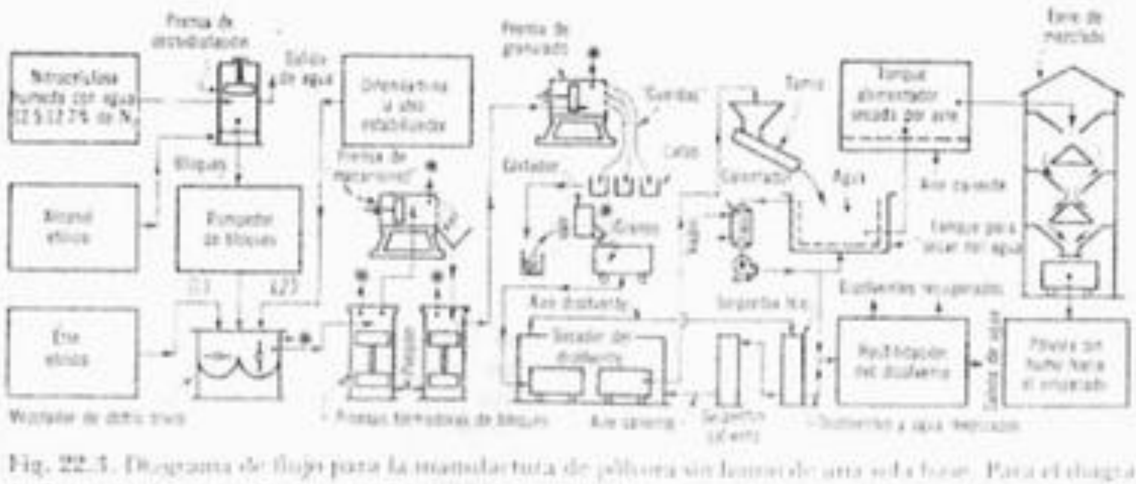


Fig. 22.3. Diagrama de flujo para la manufactura de pólvora sin humo de una sola base. Para el diagrama de flujo correspondiente a la manufactura de la nitrocelulosa, véase la figura 22.2, nota: Los asteriscos indican cuál es el equipo conectado al sistema de recuperación de disolvente.

PROPULSORES PARA COHETES

Existe gran variedad de alternativas en el diseño de sistemas eficientes de propulsión: se emplean tanto unidades líquidas como sólidas y sólidas moldeables. Los sistemas propulsores para cohetes obtienen su energía de fuentes químicas.

Los propulsores para cohetes[6] son explosivos de bajo poder que consisten en combustibles que incluyen su propio oxidante o algún otro reactivo que sea necesario para causar la reacción planeada. La fuerza propulsora de los gases calientes que escapan empuja el dispositivo hacia adelante, según el principio de que las fuerzas actúan de igual forma en direcciones opuestas. Se utilizan sistemas de alta eficiencia con controles muy finos para el lanzamiento de proyectiles y de vehículos espaciales para misiones científicas y de exploración, así como para aquellas que tienen fines militares, tanto ofensivos como defensivos. Es importante llevar a cabo una cuidadosa selección de los ingredientes del propulsor para obtener temperaturas elevadas y presión en la cámara. Los gases producidos deberían ser de bajo peso molecular. La temperatura de la reacción puede ser tan alta que no se disponga de materiales estructurales que la resistan, en cuyo caso la temperatura debe reducirse. El combustible debería ser el que proporcionara la mayor cantidad de calor con la menor cantidad de peso. Los factores mencionados son los más importantes en la ecuación que define el *impulso específico*, o sea, las libras de fuerza propulsora por libra de peso de propulsor quemado, por segundo, en donde la raíz cuadrada de la temperatura absoluta T, dividida entre la raíz cuadrada del peso molecular promedio M de los gases de escape, determina el valor del impulso específico: $I.E. = \sqrt{T}/\sqrt{M}$. En la figura 22.4 se muestran las características de la mayor parte de los propulsores para cohetes.

PROPULSORES LÍQUIDOS.[7] Son aquellos que se añaden a la cámara de combustión como líquidos. Entre éstos se hallan todos los líquidos que se emplean en sistemas de un solo propulsor y que sirven como combustibles, oxidante y catalizador. La mayor parte de los combustibles líquidos se utilizan en sistemas bipropulsores (el combustible y el oxidante se almacenan en dos tanques de combustible y se alimentan por separado a la cámara de combustión). Los monopropulsores combinan el combustible y el oxidante en una mezcla. Algunos de los propulsores líquidos más conocidos se encuentran enlistados en la tabla 22.5, junto con algunas de sus características. Los sistemas líquidos de propulsión son el medio para obtener la energía impelente que se requiere en los viajes espaciales tripulados.

Los grandes cohetes de alto rendimiento utilizan ahora propulsores de OXL (oxígeno líquido) y H_2L (hidrógeno líquido) debido a su elevado impulso específico y a su bajo costo. Se logra mayor eficiencia de almacenamiento por medio de la conversión catalítica de casi todo el hidrógeno a la forma para. Cuando se requiere un tiempo de almacenamiento largo se emplean grandes unidades sólidas.

[6] Tschinkel, Propellants for Rockets, *Chem. Eng. News* 32 (26) 2582 (1954) (excelente artículo con ecuaciones y tablas); ECT, 3d ed., vol. 9, 1980, p. 620; Penner, Combustion and Propulsion Research, *Chem. Eng. News* 41 (2) 74 (1963).

[7] Kit, *Rocket Propellant Handbook*, Macmillan, New York, 1960.

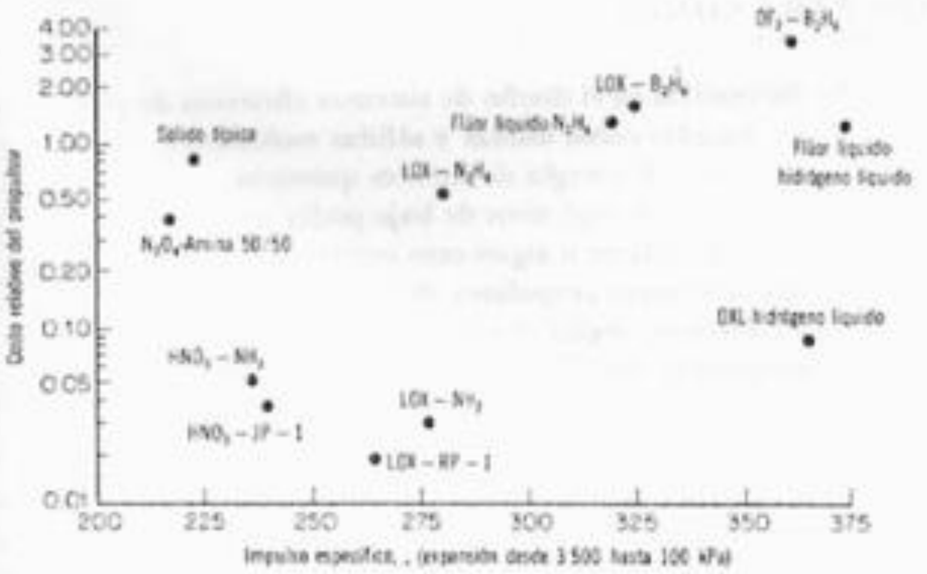


Fig. 22.4. Costo relativo e impulso específico de los propulsores para cohetes. Nótese que cuanto mejor es el desempeño del propulsor, más elevado es el costo. OXL, oxígeno líquido; N_2H_4, hidracina; B_2H_6, borohidruro (diborano); OF_2, difluoruro de oxígeno; RP-1, combustible de hidrocarburo de queroseno; JP-1, combustible para motor de retroimpulso. [*Chem. Eng. News*, 41 (*39*) *70* (*1963*) (*modificado en 1975, 1982*).]

PROPULSORES SÓLIDOS.[8] Los propulsores sólidos presentan ventajas sobre los líquidos en el sentido de que son sencillos y que se almacenan, manejan y mantienen con mayor facilidad. Cuestan menos y en virtud de que los ingredientes se combinan en un molde que sirve para confinar los materiales y para impartir la configuración deseada a los granos, pueden lanzarse con prontitud, y se pueden lograr las velocidades de combustión pronosticadas. Originalmente, los sólidos se clasifican en dos grupos: propulsores *heterogéneos, o compuestos* (el oxidante y el reductor estaban presentes en dos fases distintas) y los homogéneos, o de base doble (el oxidante y el reductor están presentes en una sola fase, coloidal, por ejemplo, nitrocelulosa disuelta en nitroglicerina). Se emplean cantidades pequeñas de aditivos para controlar las propiedades físicas y químicas de los propulsores sólidos. Las propiedades de los propulsores sólidos se muestran en la tabla 22.6.

Los propulsores sólidos tienen gran número de aplicaciones: como unidades de propulsión para proyectiles teledirigidos, y para transportes supersónicos. Los cohetes que se utilizan para la separación de las etapas durante el vuelo y para la merma por asentamiento en los tanques de propulsor líquido, son por lo general del tipo sólido; por ejemplo, se encuentran disponibles algunos detalles de las etapas del cohete de propulsor sólido Minute Man ICBM.[9] Las cubiertas de filamento de vidrio enrollado que se emplean, tanto para la primera como para la segunda etapas de los cohetes Po-

[8]Sutton, *Rocket Propulsion Elements*, 3d ed., Wiley, New York, 1963; Kit, op. cit.; Solid Groundwork for Solid Rockets, *Fortune* 71, 114(March 1965)(excelentes ilustraciones de la fabricación de las cubiertas y toberas para "compuestos modernos y violentos que ejercitan al máximo el arte de los polímeros, recién descubierto por los químicos").

[9]*McGraw-Hill Encyclopedia of Science and Technology*, vol. 11, McGraw-Hill, New York 1982, p. 723.

Tabla 22.5 Propulsores comunes

Propulsor	Aplicación	Impulso específico*	Densidad	Temperatura de combustión, °C
O_2/C_2H_5OH(92.5%)	Atlas, Redstone,	287	0.99	3116
O_2/RP-1	Tor, Júpiter, Titán I, Saturno, motor F-1	301	1.02	3400
O_2/H_2	Centauro, Saturno, motor J-2 Motor M-1	391	0.28	2730
WFNA† JP-4	Motores pequeños para aviones	268	1.35	2960
IRFNA‡ UDMH	Agena, Able	277	1.25	2955
IRFNA/60% JP-4 + 40% $(CH_3)_2N_2H_2$	Bomare A	269	1.31	2930
N_2O_4/50% N_2H_4 + 50% $(CH_3)_2N_2H_2$	Titán II, Titán III, Trans. Apolo	288	1.21	3090
N_2O_4/$(CH_3)N_2H_3$	Géminis	288	1.21	3116
IRFNA/MAF§	Bullpup B	270	1.31	2760
90% H_2O_2/JP-4	Motores pequeños para aviones	266	1.29	2525
Monopropulsor con 90% de H_2O_2	Mercurio, muchos otros	151	1.39	760
Monopropulsor de N_2H_4	Mariner, Ranger	191	1.01	621

*Libras de empuje por libra de peso de propulsor quemado por segundo. Véase el texto.
†WFNA, Ácido nítrico blanco fumante.
‡IRFNA, Ácido nítrico rojo inhibido.
§MAF, Combustible de amina mezclado.
FUENTE: *Chem. Eng. Prog.* 60 (7) 73 (1964).

Tabla 22.6 Propulsores sólidos para cohetes

Tipo de propulsor	Compuesto para moldear	Doble base extruida*
Sistema propulsor	Oxidante-combustible NH_4ClO_4,$(C_2H_4O)_n$	NC, NG, varios
Variación de los ingredientes usuales, %	$KClO_4$(50 – 85), $(C_2H_4O)_n$ (50 – 15)	NC (50 – 60), NG (30 – 45), varios (1 – 10)
Temperatura adiabática de la llama, °C	1540 – 2480	2100 – 2900
Impulso específico usual, al nivel del mar	175 – 240	205 – 230
Velocidad característica, km/s	1.16 – 1.46	1.37 – 1.52
Densidad, g/cm³	1.52 – 1.74	promedio, 1.61
Límite inferior de combustión, kPa	> 1360	
Límites probables permisibles en la temperatura de operación, °C	–57 a 112	–29 a 96
Estabilidad durante el almacenamiento	Buena	Regular
Humo	Mucho con poco oxidante, poco con mucho oxidante, neblina y humedad relativa mayor de 80%.	Poco
Propiedades mecánicas	Desde suave y elástico hasta duro y tieso	Duro y tieso

laris, de lanzamiento submarino, llevan un propulsor sólido poderoso. Se emplearon sólidos en los retrocohetes utilizados por la cápsula Mercurio para volver a entrar a la atmósfera. Todavía no se ha permitido la publicación de los diagramas de flujo ni el equipo, pero los métodos de procesamiento ya han sido descritos.

Los satélites artificiales constituyen otro tipo de vehículo espacial que requiere propulsión de cohetes para su lanzamiento. Se han colocado varios en órbita terrestre, algunos para comunicaciones (Telstar), otros para observaciones meteorológicas (Zeros), mediciones científicas, viajes espaciales tripulados, o para detectar explosiones nucleares.

USOS INDUSTRIALES DIVERSOS DE LOS EXPLOSIVOS

Existe cierto número de procedimientos industriales en los que se emplean pequeñas cantidades de explosivos, que son muy importantes. Los remaches explosivos pueden colocarse sin dispositivos de refuerzo. Los *thrustors* explosivos, los extractores de clavija, separadores y dispositivos desenganchadores, resultaron sumamente confiables en las misiones espaciales y encontraron aplicación en los dispositivos industriales de emergencia. El moldeado, formado y revestimiento de metales por soldado con explosivos se han convertido en importantes técnicas de manufactura. La soldadura con explosivos se utiliza para formar cambiadores de calor de placa. El recorte y la perforación de metales funciona muy bien. Los asientos proyectables se impulsan con explosivos. En la actualidad, los cables y los conectores eléctricos se unen por medio de cargas explosivas. Los polvos metálicos se compactan, dándoles formas definidas, usando explosivos. Siempre que se pueda lograr un objetivo mediante un estallido rápido, dirigido y confiable, un explosivo bien puede ser la opción que se prefiera. Todavía queda mucho por descubrir en este sentido.

PIROTECNIA

Debido a las leyes en contra de los fuegos artificiales, la industria pirotécnica de hoy sólo mantiene una fracción de su antigua importancia. Sin embargo, las mezclas pirotécnicas tienen todavía cierto número de usos: bengalas y cohetes marinos de señales, las señales rojas empleadas por los camiones y por los trenes para indicar una emergencia y las mezclas luminosas de colores utilizadas con propósitos militares. En general, estos productos consisten en mezclas de agentes oxidantes fuertes, materiales fácilmente oxidables, y muchos otros materiales que actúan como aglutinantes y que alteran el carácter de la llama, junto con el producto químico mismo que produce el color. Una composición usual que se emplea en la manufactura de bengalas de señales contiene los siguientes materiales: nitrato de bario (agente oxidante), 34%; magnesio (para dar calor), 36%; polvo de aluminio (para dar una luz fuerte), 8%; oxalato de sodio (para proporcionar un tinte amarillo), 20%, y estearato de calcio, aceite de ricino y aceite de linaza (como aglutinantes), 2%. Como esta mezcla no se enciende fácilmente, siempre se usa un deflagrador que consiste en una mezcla de 75% de pólvora negra y

25% de la fórmula anterior para encender la llama. La combustión de la fórmula se inicia mediante un dispositivo mecánico.

FÓSFOROS

La manufactura de fósforos constituye una industria esencial que está muy mecanizada. En la actualidad, prácticamente todos los fósforos pertenecen a dos categorías: los de seguridad y los que se encienden frotándolos contra cualquier cosa. La composición de la cabeza del fósforo de estos últimos consiste esencialmente en un combustible con un punto de ignición bajo, que por lo general es sesquisulfuro de fósforo (P_4S_3), un agente oxidante, como el clorato de potasio o de bario, vidrio molido y cola. En los fósforos de seguridad no se emplea sesquisulfuro de fósforo, y como agente productor de la llama se usa sulfuro de antimonio en las cabezas.

EXPLOSIVOS MILITARES

El costo es menos vital en los explosivos militares e interesa más el funcionamiento y una buena vida durante el almacenamiento. Se utilizan más materiales orgánicos que en el trabajo industrial, pero el nitrato de amonio sigue siendo la principal sustancia explosiva.

Un cartucho completo con bala es todo lo que se necesita para disparar un tiro. Las municiones militares varían en tamaño, desde el calibre 30 (diámetro de bala de 0.30 in = 7.6 mm), hasta las armas de 17 in = 432 mm. Los ingredientes esenciales para un cartucho completo de explosivo de alta potencia se muestran en la figura 22.5.

La unidad consiste en una fina cubierta de cartucho que sostiene al detonador, al deflagrador y a la carga propulsora. La cubierta se diseña para que ajuste suavemente en la pistola y para que, al estallar, se expanda y selle la recámara de la pistola con el fin de evitar el escape de gases hacia atrás, permitiendo así que todo el efecto del propulsor se ejerza sobre la mitad proyectante de la cápsula. El detonador contiene una pequeña cantidad de una mezcla detonante (p.ej., $KClO_3$ + $Pb(CNS)_2$ + Sb_2S_3 + TNT + vidrio molido). Esta mezcla estalla al impacto del percutor y produce una llama que prende la carga de pólvora negra del deflagrador, que a su vez enciende la carga propulsora de la pólvora sin humo de grano grueso. La combustión de la pólvora

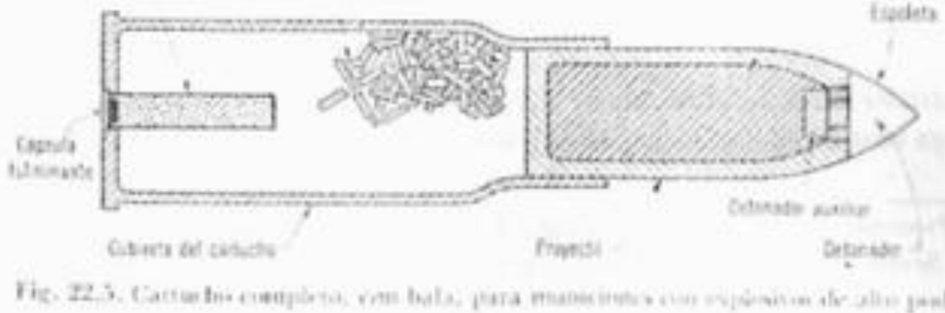


Fig. 22.5. Cartucho completo, con bala, para municiones con explosivos de alto poder

sin humo causa la emisión rápida de gas calentado, que lanza al proyectil fuera del arma. En el blanco, ya sea al impacto o al funcionar el mecanismo de la espoleta de tiempo, estalla una pequeña cantidad de un explosivo primario (el detonador); esto causa la explosión del multiplicador —un explosivo de sensibilidad intermedia (entre la de un explosivo primario y la de la carga explosiva)— que recoge el choque explosivo del detonador, lo amplifica y asegura la detonación completa de la carga explosiva. La carga esplosiva de un explosivo de alto poder, por lo general es TNT solo o mezclado con nitrato de amonio. La mayor parte de las cargas explosivas son mezclas, por ejemplo, el amatol (TNT + NH_4NO_3)el compuesto B (RDX + TNT), la pentolita (PETN + TNT), el tetratol (tetrilo + TNT), y el octol (aluminio + TNT + NH_4NO_3). El picrato de amonio se emplea para proyectiles perforantes en virtud de su extraordinaria resistencia al choque. Tanto los explosivos industriales como los militares utilizan el mismo patrón en cadena, iniciador-detonador (fulminante detonador), multiplicador (detonador auxiliar), carga explosiva (agente explosivo), excepto por la espoleta, que es algún tipo de dispositivo mecánico o electrónico para causar la explosión en el momento del impacto, retrasada respecto al impacto, o bien por la proximidad, como se desee.

Muchos de los explosivos militares tienen, por lo menos, algún uso industrial, lo que no es sorprendente, ya que muchos usos militares e industriales son semejantes. La pólvora sin humo, la pólvora negra y los detonadores han sido mencionados antes. Las unidades militares tienden a ser más grandes, el desempeño que se requiere necesita de un mejor control de calidad, y los efectos del almacenamiento durante periodos verdaderamente largos y en condiciones difíciles deben ser mínimos. A continuación se enlistan algunos de los principales explosivos que se emplean.

TNT (trinitrotolueno)

A pesar de que se han desarrollado otros nuevos explosivos, el TNT simétrico sigue siendo un importante explosivo militar, sobre todo en mezclas con nitrato de amonio. Su bajo punto de fusión (80°C) permite que se le carge fundido en bombas y en granadas. No tiende como el ácido pícrico a formar sales metálicas sensibles al choque. El TNT se obtiene por medio de la nitración del tolueno, en etapas múltiples, con una mezcla de los ácidos nítrico y sulfúrico. Antes se empleaba la nitración en tres etapas para obtener mono-, di- y trinitrotolueno, pero los reactores de tanque con agitación, de flujo continuo, así como las unidades tubulares en las que se emplea el flujo a contracorriente de los ácidos fuertes y del tolueno permiten obtener mejores rendimientos, mejor control y costos más bajos.[10]

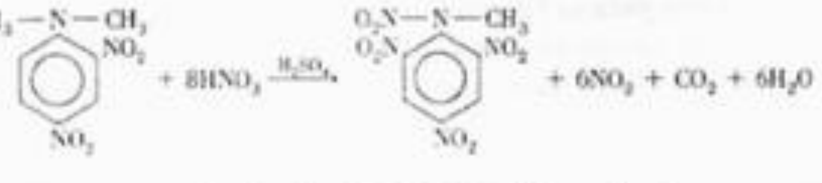
Tetrilo

El tetrilo [2,4,6-trinitrofenilmetilnitramina, $C_6H_2(NO_2)_3NCH_3NO_2$] se usa principalmente como carga base en cápsulas explosivas, como explosivo del detonador auxiliar

[10]Albright, Processes for Nitration of Aromatic Hydrocarbons, *Chem. Eng.* 73 (10) 161 (1966); Prime, Seven-Stage Nitration of TNT, *Chem. Eng.* 71 (6) 126 (1964).

en granadas de alto poder y como ingrediente de explosivos binarios. En general, se prepara por la acción de una mezcla de los ácidos nítrico y sulfúrico sobre la dimetilanilina, en una nitración de etapas múltiples.

$$C_6H_5N(CH_3)_2 + 2HNO_3 \xrightarrow{H_2SO_4} C_6H_3N(CH_3)_2 \cdot NO_2 \cdot NO_2 + 2H_2O$$



También puede hacerse por la alquilación del 2,4-dinitroclorobenceno con metilamina, nitrando después.[11] El tetrilo es un poderoso explosivo con sensibilidad intermedia y gran poder de fragmentación.

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS BIBLIOTECA

Ácido Pícrico

El ácido pícrico (2,4,6-trinitrofenol) no se obtiene por la nitración directa del fenol, debido a que así se forman muchos subproductos oxidantes. En cambio, se prepara por medio de la nitración de fenolsulfonatos mezclados con una mezcla de ácidos.[12] La mezcla de ácidos reduce los peligros contra la salud causado por la presencia de vapores, reduce la cantidad de ácido requerido y aumenta el rendimiento de los productos deseados. El empleo de la mezcla de ácidos es ya casi general. Sus sales de metales pesados son peligrosamente sensibles, y sus usos principales se encuentran en la manufactura del picrato de amonio.

Explosivo D

El explosivo D, o picrato de amonio, se hace por neutralización de una solución caliente, acuosa, de ácido pícrico, con amoniaco acuoso.

Se utiliza en las cápsulas perforantes como carga explosiva. En virtud de que es una sal, no se funde, por lo que puede cargarse por compresión.

TNPE

El TNPE, tetranitrato de pentaeritrol, $C(CH_2ONO_2)_4$, es uno de los explosivos militares de alta potencia más destructores y sensibles. Para utilizarlo como explosivo en detonadores auxiliares, como carga detonante o como carga plástica para demolición, se desensibiliza mezclándolo con TNT, o por adición de cera. El TNPE se obtiene por

[11]*Military Explosives*, Deptos. del Ejército y de la Fuerza Aérea, Manual técnico, TM9–1910, April 1955, p. 157.

[12]Antes, se utilizaba sólo ácido nítrico fuerte.

nitración del pentaeritrol con ácido nítrico fuerte (de 96%) a alrededor de 50°C. Probablemente, la reación de descomposición es:

$$C(CH_2ONO_2)_4 \rightarrow 3CO_2 + 2CO + 4H_2O + 2N_2$$

El TNPE se emplea para hacer detonar espoletas o cápsulas explosivas comerciales y tiene uso medicinal limitado.

RDX

El RDX, ciclonita, o trimetilentrinitramina $[(CH_2)_3N_3(NO_2)_3]$ es uno de los explosivos más poderosos conocidos hasta la fecha. Se utiliza en una mezcla con TNT y aluminio conocida como Torpex, para minas, cargas de profundidad y cabezas de torpedos. También se emplea como ingrediente en explosivos para granadas y bombas y se desensibiliza por medio de cera o de materiales oleosos. La pentolita, preparada por vaciado de lechadas de TNPE con TNT, tiene usos especializados: por ejemplo, la pentolita al 50:50 se utiliza como detonador auxiliar para agentes detonadores de lechadas y para mezclas de combustóleo y nitrato de amonio en bolitas, y como carga principal en los detonadores auxiliares Procore. Los ingleses desarrollaron el primer proceso práctico sintético, que incluía la nitración destructiva de la hemametilenotetramina con ácido nítrico concentrado:

$$C_6H_{12}N_4 + 3HNO_3 \rightarrow C_3H_6O_6N_6 + 3HCHO + NH_3$$

Bachman, en la Universidad de Michigan, desarrolló un proceso combinado, en el que se utilizan los subproductos para obtener un segundo mol de RDX. Tennessee Eastman, quien lo manufacturó en la forma más económica (rendimientos del orden del 70%), desarrolló este método a escala continua.

$$C_6H_{12}N_4 + 4HNO_3 + NH_4NO_3 + 6(CH_3CO)_2O \rightarrow 2C_3H_6O_6N_6 + 12CH_3COOH$$

Algunos subproductos de esta reacción son también explosivos útiles.

Azuro de plomo

El azuro de plomo ha reemplazado en gran medida al fulminato de mercurio como explosivo iniciador para los fulminantes detonadores. El fulminato tiene una estabilidad menor que la deseable, debe fabricarse en cargas pequeñas, y además implica el uso de mercurio, escaso y venenoso. El azuro de plomo posee una estabilidad notable.

no hace intervenir materiales estratégicos y puede prepararse en cargas grandes tratando el azuro de sodio con acetato o con nitrato de plomo. El azuro de sodio se puede obtener a partir de amida de sodio y óxido nitroso.

$$NaNH_2 + N_2O \rightarrow NaN_3 + H_2O$$
$$2NaN_3 + Pb(C_2H_3O_2)_2 \rightarrow Pb(N_3)_2 + 2Na(C_2H_3O_2)$$

Estifnato de plomo

El ácido estífnico es el trinitrorresorcinol y forma dos sales al reaccionar con el acetato o con el nitrato de plomo, el estifnato básico de plomo $[C_6H_2(NO_2)_3OPbOH]$, y el estifnato de plomo. El estifnato básico es un ingrediente primario muy apreciado. El ácido estífnico puede prepararse a partir de dinitroclorobenceno, pero la nitración del resorcinol da rendimientos muy escasos.

PRODUCTOS INCENDIARIOS

Las mezclas inflamables son, probablemente, las armas químicas más antiguas conocidas por el hombre: la destrucción de muchas ciudades antiguas se debió al uso del fuego. Sansón amarró teas a las colas de unas zorras a las que hizo correr a través de los campos de cereales de los filisteos. Las sustancias incendiarias constituyeron la más importante categoría individual de productos químicos consumidos durante la Segunda Guerra Mundial y fueron elementos básicos de la victoria. Un producto incendiario, hablando estrictamente, causa la ignición de materiales combustibles en el blanco, por ejemplo, edificios de madera o productos del petróleo. Los productos incendiarios se utilizan en bombas, proyectiles de mortero y granadas, y se dividen en dos clases, los metálicos y los de petróleo. Los productos incendiarios metálicos proporcionan fuentes intensas de ignición; las unidades de petróleo dispersan ampliamente las fuentes menos intensas. Entre los incendiarios metálicos se incluyen las bombas con cubierta metálica, hechas, por lo general, con una aleación combustible de magnesio rellena con una mezcla de nitrato de bario y aluminio con termita para incendiar la cubierta. La termita es una mezcla de polvo de aluminio y óxido de hierro que, una vez encendida, se quema furiosamente a una temperatura elevada y no puede ser extinguida con agua.

$$3Fe_3O_4 + 8Al \rightarrow 4Al_2O_3 + 9Fe \qquad \Delta H = -3.01\ MJ$$

Para encender la termita se emplea algún material que sea fácil de inflamar, como la pólvora negra. A veces se añade fósforo blanco o una pequeña cantidad de tetrilo como freno para los bomberos.

Los productos incendiarios de petróleo contienen gasolina espesada con diferentes ingredientes. El primer espesador satisfactorio fue el hule, pero se descubrieron otros espesadores, como el polímero del metacrilato de isobutilo, que se disolvía en gasolina

combinado con jabón de calcio. Quizás el espesador más importante sea el napalm. Se trata de un jabón granular de aluminio que se prepara mediante la precipitación de sulfato de aluminio con álcali en exceso, con dos partes de ácidos de aceite de coco, una parte de ácido nafténico y una parte de ácido oleico. El jabón es capaz de soportar elevadas temperaturas y produce una gelatina de gasolina a la temperatura ordinaria, simplemente por mezclado. El napalm supera en eficacia a los geles de hule y se puede aplicar con lanzallamas, en donde los geles de hule resultarían demasiado viscosos. Debido al napalm, el lanzallamas se convirtió en un arma tan importante y formidable.

Las armas de llama proporcionan el combustible para un fuego que destruye el blanco por medio de calor, por ejemplo, personas, armas o equipo electrónico. Las armas de llama son, por lo general, bombas masivas o lanzallamas blindados, montados en vehículos. Las armas de llama incendian también el material combustible presente en el blanco. Los lanzallamas tienen un uso limitado para el control de la vegetación indeseable.

ARMAS QUÍMICAS TÓXICAS

El empleo moderno de productos químicos en la guerra empezó en 1915, con la liberación de gran cantidad de cloro, un gas que era bastante ineficaz debido a su bajo peso molecular y su consecuente tasa de difusión elevada, lo cual dificultaba la creación y el mantenimiento de concentraciones capaces de producir daños en las áreas deseadas. Los venenos de contacto como el "gas mostaza" eran más eficaces. Estos agentes son persistentes debido a su baja presión de vapor. Se han preparado muy diversos agentes tóxicos mejorados que contienen materiales químicos y biológicos. Cuando se emplean contra un enemigo que no está preparado, estos agentes son muy eficaces. Si se utilizan como arma para defender un área determinada, estos agentes podrían ser útiles, pero como arma ofensiva requieren una descontaminación difícil antes de que las tropas que avanzan puedan entrar. La ropa protectora y los aparatos respiratorios autónomos estorban los movimientos y reducen mucho su eficacia. El empleo de productos y tóxicos es condenado en todo el mundo, pero el miedo mutuo y la desconfianza mantienen vivo el interés en su desarrollo.

Los agentes tóxicos preparados para producir incapacidad temporal son valiosos para el control de motines y de actos de desobediencia civil. Estos materiales pueden producir estornudos, lágrimas, vómitos y/o náuseas. Las máscaras antigás raramente son eficaces y se requieren equipos autónomos de respiración para lograr protección adecuada. Los gases lacrimógenos comunes contienen cloroacetofenona, bromobencilcianuro y o-clorobencilmalonitrilo.

PANTALLAS DE HUMO

A veces se emplean humos o nieblas persistentes para esconder algunas áreas en forma temporal. Los humos se dispersan por medios mecánicos, térmicos y químicos. La mayor parte de las nieblas se crean por formación de gotas de agua de baja volatilidad que se mantienen dispersas en el aire. El fósforo blanco, que se quema para dar P_2O_5;

la combustión de hexacloroetano-zinc, que forma $ZnCl_2$; y el trióxido de azufre y el ácido clorosulfónico, que producen HCl y H_2SO_4, se utilizan para crear núcleos químicos para la formación de niebla. Las neblinas de vapor de aceite se emplean en las granadas de humo. Los humos coloreados se obtienen quemando mezclas pirotécnicas que volatilizan varios colorantes orgánicos resistentes al calor.

REFERENCIAS SELECTAS

Albright, L. F.: "Nitration," *McGraw-Hill Encyclopedia of Science and Technology*, vol. 15, McGraw-Hill, New York, 1981, p. 841.
Barbour, R. T.: *Pyrotechnics in Industry*, McGraw-Hill, New York, 1981.
Boyars, C. and K. Klager (eds.): *Propellants Manufacture, Hazards and Testing*, ACS, Columbus, Ohio, 1969.
Brauer, K. O.: *Handbook of Pyrotechnics*, Chemical Publ. Co., New York, 1974.
Carton, D. S., (ed.): *Rocket Propulsion Technology*, Plenum, New York, 1962.
Casci, C. (ed.), *Fuels, New Propellants*, Pergamon, Oxford, 1965.
Cook, M. A.: *The Science of High Explosives*, ACS, Columbus, Ohio, 1958.
Cook, M. A.: *The Science of Industrial Explosives*, Graphic Service and Supply, 1974.
Ellern, H.: *Military and Civilian Pyrotechnics*, Chemical Publ. Co., New York, 1968.
Ezra, A. A.: *Principles and Practice of Explosive Metalworking*, Industrial Newspapers Ltd., London, 1973.
Fedoroff, B. T. and O. E. Sheffield: *Encyclopedia of Explosives and Related Items*, NTIS, Dept. of Commerce, 1972.
Gibbs, T. R. and A. Poplato (eds.): *LASL Explosives Property Data*, Univ. of California Press, Los Angeles, 1980.
Henry, A. N.: *Propulsion Systems*, Edwards, 1956.
James, R. W.: *Propellants and Explosives*, Noyes, Park Ridge, N.J., 1974.
Kit, B. and D. S. Evered: *Rocket Propellant Handbook*, Macmillan, New York, 1964.
Meyer, R.: *Explosives*, Verlag Chemie, Berlin, 1977.
Military Chemistry and Chemical Agents, Technical Manual TM3-415, Air Force Manual 355-7, 1963.
Ring, E. (ed.): *Rocket Propellant and Pressurization Systems*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1964.
Rothchild, J. H.: *Tomorrow's Weapons, Chemical and Biological*, McGraw-Hill, New York, 1964.
Tooley, P.: *Explosives and Dyestuffs*, J. Murray, London, 1971.
Urbanski, T.: *Chemistry and Technology of Explosives*, 3 vols., Pergamon, Oxford, 1964–1967.

Capítulo 23

Industria de productos fotográficos

La palabra "fotografía" se deriva de dos vocablos griegos que significan "dibujar por medio de la luz". La visión es el método más común del que disponen los seres humanos para recibir y transmitir impresiones del mundo en el que viven, lo cual prueba ampliamente la importancia de la fotografía para la civilización moderna. En la actualidad no existe ningún campo de la actividad humana, industria, ciencia, entretenimiento, información noticiosa, artes gráficas o simplemente el registro de la historia familiar, que no se relacione con alguna fase del proceso fotográfico. A pesar de ser una de las industrias más jóvenes de procesos químicos, es de interés universal.

ANTECEDENTES[1] Por lo que se sabe, la primera vez que se usó una lente para la formación de una imagen fue a fines del siglo XVI. Los antiguos alquimistas ya conocían el efecto de la luz sobre las sales de plata, pero fue Wedgwood, hijo de un alfarero inglés, el primero que logró reproducir imágenes como negativos sobre papel impregnado de sales de plata, a principios del siglo XIX. En 1819 Herschel descubrió las propiedades fijadoras del *tiosulfato de sodio*, con lo que allanó el camino para obtener reproducciones gráficas permanentes e hizo posible la primera exhibición, en 1873, de las llamadas "fotografías". En el mismo año, un francés, Daguerre, publicó su fórmula para producir el conocido daguerrotipo, y un estadounidense, Draper, realizó lo que probablemente fue el primer retrato fotográfico.

El anuncio de estos procesos creó una demanda de mejores lentes, que rápidamente fue satisfecha. En 1851 Archer mejoró y perfeccionó el proceso de "colodión húmedo", pero en el interés del público todos los procesos con colodión se rindieron finalmente a la placa de gelatina seca descubierta por Maddox, que era muy superior. En la Universidad de Berlín, Voguel descubrió en 1873 que las moléculas de colorante absorbidas por los cristales de haluro de plata aumentaban grandemente la sensibilidad de estos cristales a la luz (sensibilización espectral). En 1889 George Eastman introdujo el rollo de película transparente y popularizó la cámara para instantáneas que ahora nos es tan familiar. Poco tiempo después se inventaron métodos prácticos para producir fotografías en movimiento. Desde 1904, Hoeschst Dye Work de Alemania utilizó

[1]ECT, 3d ed., vol. 17, pp. 611-656, 1982.

emulsiones sensibles al color, y en 1906 se introdujeron las famosas placas pancromáticas de Wratten. Aproximadamente en la misma época se anunció en el continente americano el papel revelador Velox, como resultado de los descubrimientos de Leo H. Baekeland. Alrededor de 1920 se introdujo la película para retratos y, más o menos al mismo tiempo, se generalizó el uso de la impresión mediante proyección. Desde principios de los años 20 el desarrollo de todas las fases de este arte ha sido fundamental y rápido, y ha culminado con la introducción de la película en color natural, alrededor de 1928 y con las prácticas impresiones en color para aficionados, en 1941. Este último campo, el de las fotografías en color, es el más prometedor para el futuro. La avanzada posición actual de la industria fotográfica es el resultado de una minuciosa investigación de los fundamentos en este campo y en su aplicación.

USOS Y ECONOMÍA. La fotografía tiene aplicaciones muy amplias. El aficionado la utiliza principalmente en tres formas: impresiones (tanto de "instantáneas" como de negativos en color), películas caseras y pequeñas diapositivas. El uso profesional es más variado: entretenimiento, educación, promoción de ventas, reproducción gráfica en revistas, anuncios para exhibición, ilustración industrial, registro de datos, pruebas no destructivas que incluyen fotografías, e historiales científicos y médicos. En Estados Unidos el 14% de los productos fotográficos se adquiere para usos médicos, el 13% para filmes cinematográficos profesionales, el 14% para fotocopias y reproducciones, el 25% para usos comerciales y de negocios y el 36% va a parar a manos de los aficionados. Se ha calculado que anualmente los aficionados toman más de 6000 millones de fotografías inmóviles, de las cuales 85% son en color. En el cine casero las películas en color han desplazado casi por completo (en un 99%) al material en blanco y negro.

PROCESO FOTOGRÁFICO

La fotografía es el proceso para producir una imagen visible sobre una sustancia por medio de la luz u otra energía radiante. Así, los rayos infrarrojos y los ultravioleta se incluyen como iniciadores, y la palabra "luz" abarca la porción del espectro electromagnético que va desde la región ultravioleta hasta la infrarroja pasando por la región visible. En el caso de los procesos fotográficos económicamente significativos las sustancias sensibles a la "luz" que se emplean son haluros de plata, compuestos de diazo, selenio amorfo, fotoconductores orgánicos y óxido de zinc. Las películas sin plata se usan ampliamente en radiografías médicas, artes gráficas y diseños de ingeniería. Éstas no han dominado el mercado del consumidor porque son lentas en comparación con la película de haluro de plata.

Un nuevo invento que amenaza con apoderarse de alguna parte del mercado de la película de plata es una cámara electrónica que usa videocinta, en lugar de película para producir la imagen.

Los haluros de plata son la sustancia sensible que más ampliamente se ha utilizado en fotografía.[2] Estas sustancias tienen una sensibilidad natural a las radiaciones ultra-

[2]La industria fotográfica utilizó 1650 t (53 × 10^6 onzas troy de plata en 1981); *Chem. Week* 130 (26) 13 (1982).

violeta y azul. Su sensibilidad al verde, al rojo y a los rayos infrarrojos es insignificante a menos que se induzca una sensibilidad especial a estas regiones del espectro mediante la absorción en su superficie de los llamados colorantes sensibilizadores. La sensibilización al azul, verde y rojo es de particular importancia en la representación de colores como tonos de gris en la fotografía en blanco y negro y en su simulación en la de color. Las sales de plata sensibles a luz se preparan en la oscuridad como "emulsiones" de gelatina acuosa que, después de tratamientos adicionales adecuados, se aplican en capas sobre una base que puede ser vidrio, papel, plástico o algún otro material. Aunque los fabricantes guardan celosamente las fórmulas de los procedimientos exactos empleados en las emulsiones comerciales los principios generales se describen en los folletos publicitarios.[3] La tecnología es complicada, y los usuarios del material fotográfico compran el producto ya preparado con la capa.

La exposición de la emulsión en una cámara u otro aparato adecuado produce una reacción fotoquímica en la superficie de los cristales de sal de plata. La plata fotolítica, que constituye una *imagen latente*, se forma más o menos en proporción con la cantidad de luz incidente del color al que es sensible el cristal. La imagen latente sirve para catalizar la subsiguiente conversión de todo el cristal en una imagen de plata metálica mediante la acción de un agente revelador. La densidad de la imagen depende del número de cristales expuestos y de la intensidad a la que se permite llegar el revelado. Los cristales que no quedaron expuestos o que fueron insensibles a la luz de exposición, se revelan lentamente o no se revelan. La eliminación de estas sales de plata y de las porciones no reveladas de aquellas que han sido expuestas, se lleva a cabo mediante la formación de complejos solubles, que más tarde se separan con agua del resto del material. El resultado de este proceso es una imagen cuya densidad está en relación directa con la intensidad de la energía de luz inicial. De esta manera, un objeto claro se reproduce en una imagen oscura y viceversa. Cuando el material sensible se expone en una cámara, el resultado del proceso descrito es un negativo. Las positivas o impresiones generalmente se obtienen utilizando los negativos para modular la exposición de una segunda pieza de material fotográfico, seguido por el proceso arriba descrito.

Avances tecnológicos recientes han llevado al mercado películas positivas directas o *películas* de cámara inversa. Las imágenes fotográficas de positivas directas se obtiene revelando primero la imagen negativa de la plata y luego disolviendo la plata en una solución oxidante o "blanqueadora". El complemento residual del haluro de plata, que tiene la configuración de la imagen positiva, se empaña uniformemente ya sea en forma física, mediante la luz o químicamente mediante un agente reductor, y después se releva para dar una imagen positiva de plata.

EQUIPO Y MATERIALES FOTOGRÁFICOS. Todas las *películas* y *placas* constan esencialmente de una emulsión sobre una película-base de acetato de celulosa, poliéster o vidrio. La *emulsión* se compone de una suspensión de diminutos cristales de haluro de plata en gelatina, adecuadamente sensibilizada por la adición de ciertos colorantes o

[3]Sturge, (ed.), *Neblette's Handbook of Photography and Reprography*, 7th ed., Van Nostrand Reinhold, New York, 1977; Duffin, *Photographic Emulsion Chemistry*, Focal, London, 1966.

Tabla 23.1 Productos químicos seleccionados utilizados en fotografía en blanco y negro *(Los productos químicos representan aproximadamente 2% del costo del proceso)*

Uso	Nombre común o comercial	Nombre químico	Actividad
Agentes reveladores Capaces de reducir los cristales expuestos de haluro de plata en emulsión de plata sin reducir los cristales no expuestos	Hidroquinona Metol Elon Fenilenodiamina Fenidona	*p*-Dihidroxibenceno *p*-Metilaminofenol *p*Fenilendiamina 1-Fenyl-3-pirazolidona	Lenta, poderosa Rápida Grano verdadero tóxico Forma mezclas superaditivas con otros agentes reveladores
Activadores Activan el agente revelador y controlan el pH		Carbonato de sodio Carbonato de potasio	Controla el pH Controla el pH
Preservadores Protegen contra la oxidación Evitan el manchado de la emulsión		Sulfito de sodio Carbonato de sodio Citrato de sodio	Transforma productos de oxidación en compuesto incoloros
Restringentes Evitan el empañado químico		Bromuro de potasio 6-Nitrobenzimidazol Benzotriazol	Disminuye el grado de ionización del bromuro de plata
Precipitadores del calcio Evitan la formación de lodos	Calgón Cuadrafos	Hexametafosfato de sodio Tetrafosfato de sodio	Forma compuestos complejos Forma compuestos complejos
Agentes humidificadores Facilitan la absorción de la solución reveladora	Alcohol desnaturalizado	Alcohol etílico	
Neutralizador		Ácido acético	Detiene el revelado por acidificación
Fijadores Disuelven los haluros de plata no expuestos	Hipo	Tiosulfato de amonio Tiosulfato de sodio	Convierte los haluros de plata en compuestos solubles en agua
Endurecedores	Aluminio, cromo y sales férricas Aldehídos orgánicos	Alumbre de cromo Glioxal, formaldehído	Endurece la gelatina para hacerla insoluble y aumenta la fuerza mecánica
Intensificadores Aumenta la densidad	Compuestos de cromo Compuestos de plata + hipo	Dicromato de potasio	

Tabla 23.1 (continuación)

Uso	Nombre común o	Nombre químico	Acción comercial
Reductores Reducen densidad	Ferrocianuro de potasio con hipo Permanganato de potasio y ácido sulfúrico		Varía con la concentración: oxidación de plata

FUENTE: Augmented from Glafkides, *Photographic Chemistry*, Fountain, London, 1958 (modified in 1975); *SPSE Handbook of Photographic Science and Engineering*, Wiley, New York, 1975.

de varias clases de compuestos de azufre u oro. Además, se utilizan agentes contra la turbidez, agentes endurecedores, estabilizadores, coadyuvantes para formar la capa y un respaldo antihalo. La formación de halo se debe a la turbidez de la emulsión por la luz reflejada que proviene del reverso de la película. El reverso de la película generalmente tiene una capa de gelatina endurecida para evitar que se enrolle. La tabla 23.1 enumera las sustancias químicas importantes en el proceso fotográfico y sus funciones.

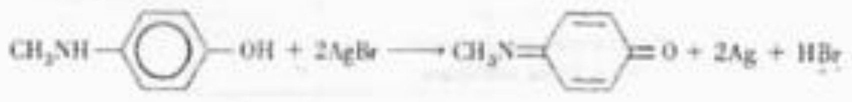
PROCESADO DE MATERIALES EN BLANCO Y NEGRO. Las soluciones modernas para el revelado contienen en principio cuatro componentes funcionales: un agente reductor orgánico, un preservador, un acelerador y un frenador. La función del *agente reductor* es la de reducir químicamente el haluro de plata a plata metálica en los diferentes puntos en que la luz ha producido una imagen latente. Como esta reducción es un proceso proporcional, los *reveladores* prácticos son aquellos que reducen a plata el haluro de plata en contacto con una imagen latente mucho más rápidamente que el no afectado por la luz. Químicamente estos reveladores son el polihidróxido, el aminohidróxido, o los derivados de poliamina, y en su mayor parte son aromáticos. Los agentes reveladores de importancia comercial son la hidroquinona, el *p*-metilaminofenol (Elon-Metol), ciertas sustancias heterocíclicas como la fenidona y las *p*-fenilendiaminas. Éstas últimas son especialmente importantes en la fotografía en color, y se estudiarán más adelante. Los preservadores protegen el revelador contra la oxidación del aire.

El más común es el sulfito de sodio, pero también se emplean el bisulfito y el metabisulfito. Los *aceleradores* incrementan la alcalinidad de la solución reveladora; por lo tanto, aumentan la actividad de la mayoría de los agentes reveladores o reductores. Entre éstos se encuentran los carbonatos de sodio y potasio, el metaborato de sodio y el bórax.

Las leyes contra la contaminación en varios estados ocasionaron que se descontinuara el uso de boratos y bórax. Para controlar la velocidad del revelador, es necesario usar un agente frenador, que generalmente es bromuro de potasio o un compuesto heterocíclico, como el benzotriazol.

La teoría del revelado de la imagen fotográfica está relacionada con las propiedades de la emulsión. En los cristales de haluro de plata una dislocación interna actúa como trampa de electrones. Cuando una cantidad mínima de energía lumínica es absorbida por el haluro de plata, se libera un átomo libre de plata. Este átomo de plata actúa como centro que atrae más átomos generados fotolíticamente hasta que se for-

ma una imagen estable latente con una carga positiva Ag_4^+ capaz de ser revelado. Esta imagen latente se transforma en una imagen visible porque suficiente plata metálica de los haluros se depositó por el revelador de la emulsión sobre estos núcleos. En presencia de suficiente sulfito, un revelador típico. El *N*-metil-*p*-aminofenol (Metol) probablemente reacciona como sigue:



El revelado se detiene en el punto deseado sumergiendo el material fotográfico en un baño ligeramente ácido, que suele ser ácido acético diluido, el cual destruye la condición alcalina necesaria para el revelado.

Los agentes fijadores modernos son del tipo no endurecedor o ácido-endurecedor. Su principal propósito es producir una imagen permanente disolviendo el haluro de plata no revelado. El tipo más comúnmente empleado incluye un solvente del haluro de plata (tiosulfato de sodio o amonio), un agente antimanchas (ácido acético o cítrico), un preservador (sulfito de sodio) y un agente solidificante (alumbre potásico de cromo o formaldehído)

El procesamiento de materiales fotográficos en blanco y negro se concluye con un lavado en agua corriente para eliminar los haluros de plata solubilizados por los baños fijadores. El lavado minucioso es necesario para dar estabilidad duradera a la imagen y para evitar el manchado o blanqueado debido a la descomposición de complejos de plata no eliminados. Después de lavarlo, el material se seca, con frecuencia usando calor. Cuando no es necesario obtener estabilidad duradera ni calidad muy alta, o cuando se desea un acceso rápido a la imagen final, se emplea a veces un proceso de estabilización. Este proceso a menudo consiste en dos baños: uno con un revelador convencional seguido por el baño estabilizador, mismo que con frecuencia contiene tiosulfato de sodio, tiocinato de potasio o urea. Los complejos de plata así formados no se desprenden del material mediante un lavado.

El proceso fotográfico se puede resumir en estos pasos: exposición de la película negativa o de la placa en una cámara, revelado de la imagen latente, fijación de la imagen mediante la eliminación de las haluros de plata no afectados, pero todavía sensibles, y secado del negativo. El negativo se utiliza para hacer una positiva, generalmente sobre papel, que se sujeta a las mismas etapas de exposición, revelado, fijación y secado.

La recuperación de la plata de la solución procesadora usada es importante, tanto por consideraciones económicas como ambientales. La plata también se recupera de negativas descartadas y desperdicios de película.

Varios métodos para la recuperación de la plata se describen con detalle en la literatura de patentes. Los métodos comunes son el plateado electrolítico a partir de la plata de la solución gastada, utilizando un cátodo de acero inoxidable o sumergiendo dos metales disímiles en la solución. La plata en solución también puede ser precipitada como plata libre por reducción de fibra de acero, polvo de zinc o hidrosulfitos y por tratamiento con sulfitos para precipitar el sulfito de plata.

La ósmosis invertida es uno de los métodos más recientes para extraer las sales de plata de la solución. Los haluros de plata se pueden extraer mediante un solvente mix-

to de nitrilo y agua acidificada, y la solución solvente se sujeta a ósmosis invertida a través de una membrana adecuada para concentrar las sales de plata.

FOTOGRAFÍA EN COLOR: TEORÍAS, MATERIALES Y PROCESOS

La fotografía en color[4] se basa en el principio de que los colores de la naturaleza se pueden representar en forma adecuada al ojo y al cerebro por medio de mezclas de luz azul, verde y roja. Estas mezclas se han producido proyectando en un registrador rayos de luz coloreados, emanados de imágenes positivas, transparentes, debidamente preparadas, o modulando, mediante imágenes de plata, filtros microscópicos azules, verdes y rojos, yuxtapuestos en un soporte. Con este último método, el ojo recibe de cualquier área de la imagen las cantidades de azul, verde y rojo necesarias para reproducir el color que se propuso para esa área. La imagen de un tubo de una televisión a color es un análogo electrónico de este sistema.

El uso de rayos o filtros azules, verdes o rojos, es difícil en la práctica y es un desperdicio de energía eléctrica. La mayor parte de los métodos de fotografía en color se basan en los *complementos* del azul, verde y rojo, que son el amarillo, magenta y cian, respectivamente. El amarillo resulta cuando el azul está ausente de la luz blanca, el magenta cuando el verde está ausente y el azul ciánico, cuando el rojo está ausente. De esta manera, un filtro amarillo controla el componente azul de la luz blanca, mientras que permite el paso del verde y el rojo; uno magenta controla el verde, permitiendo el paso del azul y el rojo, y uno cian controla el rojo permitiendo pasar el azul y el verde. Así, las combinaciones de varias densidades de amarillo y magenta producen una variedad de colores, incluyendo el anaranjado y el rojo; el amarillo y el azul cian producen verdes; y el magenta y el cian producen azules. Estas combinaciones se pueden producir sobreponiendo capas con colorantes en un solo soporte.

Originalmente las impresiones en color se preparaban aplicando capa tras capa de pigmento a una sola impresión. Este proceso es ahora casi obsoleto por la aparición del sistema mucho más conveniente de transferencia de colorantes. Sin embargo, todavía hay algún interés en el proceso a base de pigmento, porque las impresiones obtenidas en esta forma tienen colores mucho más duraderos que los producidos por los colorantes.[5]

La sección superior de la figura 23.1 muestra la colocación de las capas de emulsión sensible al azul, al verde y al rojo, y el efecto de la exposición. Un filtro amarillo evita que la luz azul llegue a las capas sensibles al verde y al rojo, que mantienen su sensibilidad al azul. Los colorantes, se localizan, como se muestra en los otros croquis, según el color del objeto producto. Los colorantes con propiedades convenientes para la fotografía en color se producen cuando el revelado se lleva a cabo con p-fenilen-

---

[4]Thirtle, Inside Color Photography, *CHEMTECH* 9 (1) 25 (1979); ECT, 3d ed., vol. 6, 1979, pp. 617–682.

[5]*Wall Street Journal*, July 1, 1981, p. 48.

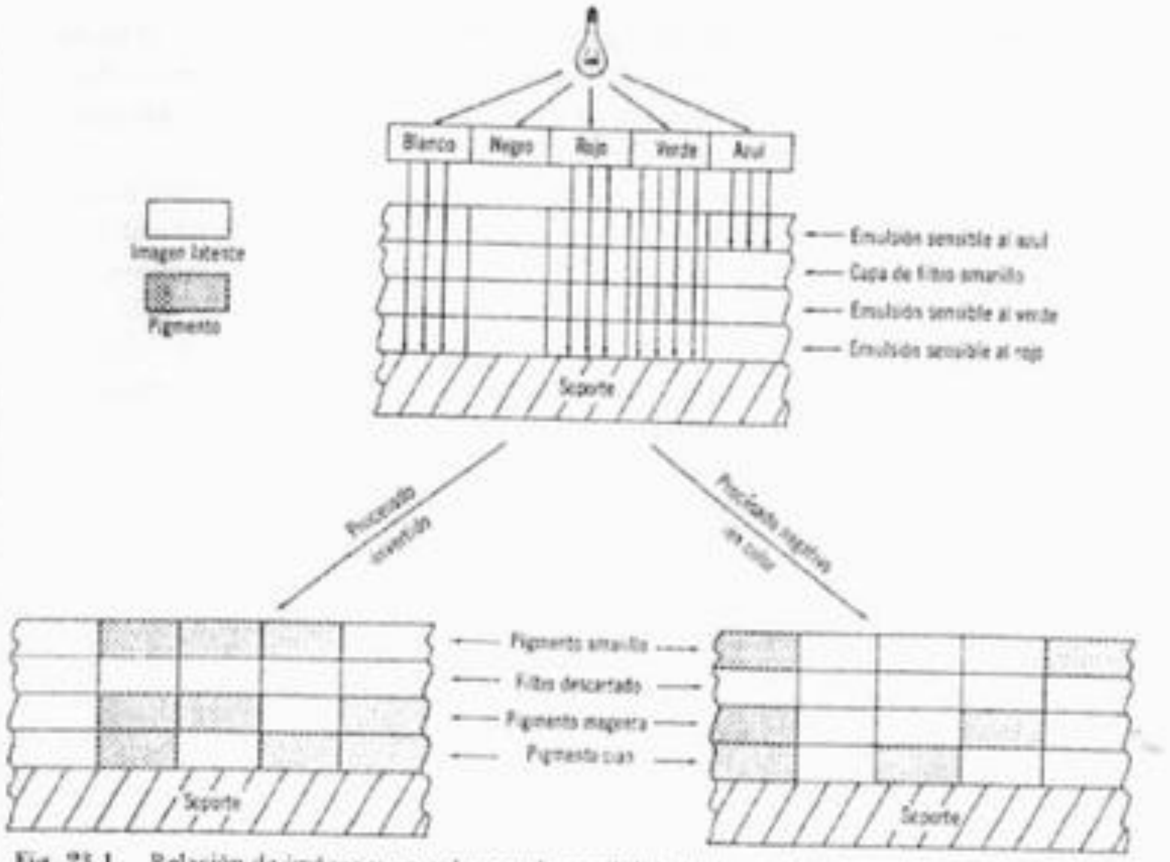
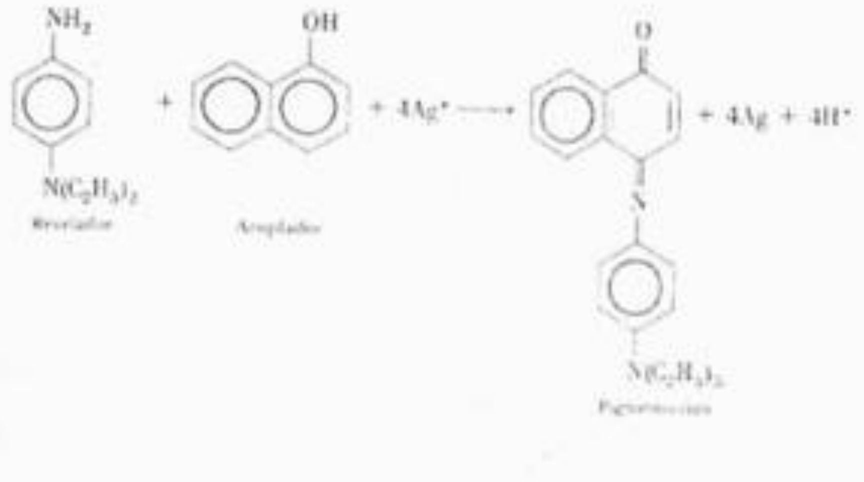


Fig. 23.1. Relación de imágenes en color con la sensibilidad selectiva de la emulsión fotográfica en color *(Eastman Kodak Co.)*

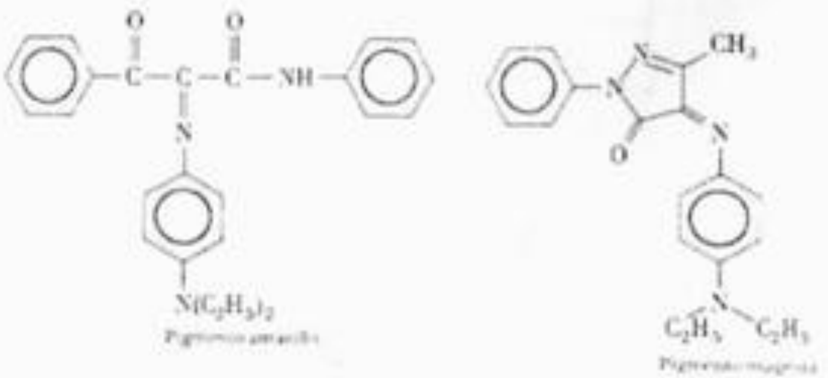
diaminas, en presencia de una especie activa llamada *acoplador* o enganche. Las reacciones que forman colorantes son:

Sales de plata expuestas + revelador → revelador oxidado + plata
Revelador oxidado + acoplador → colorante

En el caso de un revelador específico, el *N,N*-dietil-*p*-fenilendiamina y un acoplador específico, el α-naftol, la reacción completa puede escribirse



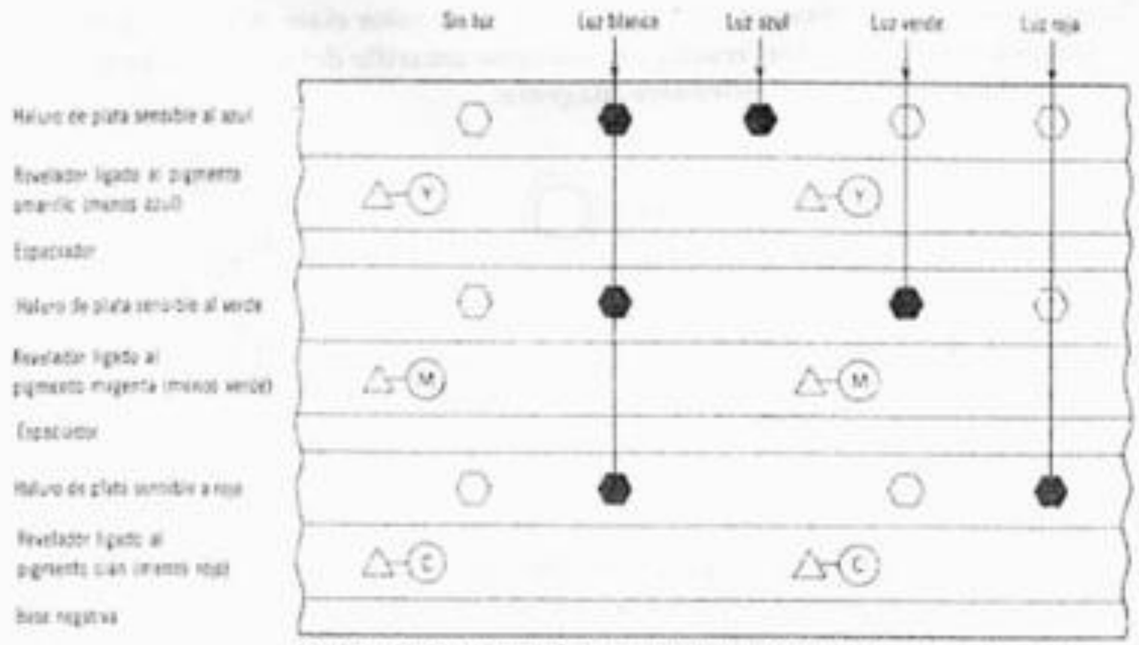
Este colorante, de la clase de las indoanilinas, es de color cian. A partir de la benzoilacetanilina como acoplador, resulta un colorante amarillo del tipo de la azometina y de la pirazolona se forma un colorante magenta:



Estos colorantes son del tipo Kodachrome e incluyen el acoplador en la solución de revelado. *Este proceso requiere que sólo una capa se revele cada vez y que todos los reactivos se eliminen por lavado del material fotográfico antes de producir el siguiente colorante.* Se necesita un control cauteloso para preparar cada capa al revelado. Sin embargo, si el volumen del acoplador se aumenta de tal manera que no se pueda difundir a través de la gelatina y se introducen algunas otras características, el fabricante puede incorporar el acoplador en la emulsión. Entonces las sales de plata expuestas se pueden revelar simultáneamente en todas las capas. El revelador oxidado encuentra el acoplador adecuado vecino y, así, forma el colorante apropiado en la cantidad requerida por el objeto. Hay dos tipos principales de procesamiento fotográfico, el negativo y el invertido, como se indica en la figura 23.1. El procesamiento negativo incluye acopladores incorporados y da como resultado el revelado en color, en la región de sales de plata expuestas. Un negativo en color tiene los colorantes complementarios de los colores del objeto. Por lo tanto, se forma un pigmento amarillo en las regiones expuestas al azul, un pigmento magenta en las regiones expuestas el verde y un pigmento cian en la región expuesta al rojo. Este negativo se puede usar para hacer una impresión positiva de cualquier número de fotografías con colores intermedios para producir efectos especiales, como en la cinematografía en colores. Al hacer la impresión, los pigmentos en el negativo controlan las cantidades de luz azul, verde o roja que llegan a las capas de emulsión sensible al color sobre el material de impresión. Estas últimas emulsiones, como las del negativo, contienen acopladores incorporados.

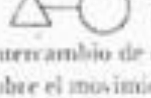
Los *procesos invertidos* implican el revelado de las sales de plata expuestas a un negativo de plata. Las sales de plata restantes se exponen selectivamente, y el color se revela para producir el tono capa por capa, como en una película Kodak Kodachrome, o se exponen o se empañan químicamente en su totalidad y se revelan para producir simultáneamente tonos en todas las capas como en una película Kodak Ektachrome, que contiene acopladores incorporados.

Se están introduciendo nuevo procesos de fotografía en colores. Uno de ellos, el *Polacolor* (Fig. 23.2), producto de Polaroid Corp., depende de la incorporación de pigmentos preformados en una capa sensible a la luz, al que están químicamente ligados agentes reveladores. El proceso se lleva a cabo como se ha descrito anteriormente, por medio de capas de emulsión sensibilizadas. Los reveladores de pigmento son solubles



NOTA: Y.M. y C se refieren a los pigmentos amarillos, magenta y cian

Fig. 23.2. Proceso de revelado en las cámaras Polaroid-Land. Estructura del negativo. Las principales capas del negativo se muestran *amplificadas 6000 veces*. El espesor total de todas estas capas (aplicadas sobra una base fuerte) es menor que la mitad de espesor de un pelo humano.

 Este símbolo representa una clase de molécula completamente nueva, que es un pigmento ligado a un revelador por un hilo atómico inactivo. Esta ligadura no-conductora impide el intercambio de cargas electrónicas entre el pigmento y el revelador, pero da al revelador control de grupo sobre el movimiento del pigmento. La parte de pigmento de estas moléculas acopladas tiene que ser diferente en cada capa.

Estos son granos de haluro de plata no expuestos

Estos son granos de haluro de plata expuestos. Nótese por ejemplo, cómo un rayo de luz pasará a través de la capa sensible al azul sin exponer el haluro de plata y expondrá un grano en la capa verde, pero no en la capa roja.

En la cámara Polaroid, donde los procesos de exposición y revelado se llevan a cabo en la cámara misma, el inventor Land usa métodos nuevos de revelado tanto para fotografías en blanco y negro como en color, en donde el líquido procesador se extiende, en capas delgadas viscosas entre el negativo y el positivo, cuando las dos se presionan juntas. Land desarrolló el proceso de inversión por difusión transferencia (DTR). Este proceso produce una fotografía en blanco y negro o en color ya terminado, en un tiempo extraordinariamente corto y directamente desde la cámara. La película en colores Polaroid contiene una molécula nueva por completo desarrollada para este uso, o sea un pigmento (amarillo, magenta o cian), en diferentes capas, ligado a un revelador por medio de un hilo inactivo. En el revelado (la vaina se rompe) el reactivo llega a todas las partes de las capas delgadas y, al llegar a la molécula ligada del revelador y pigmento, pone en movimiento las moléculas ligadas.

Cuando una molécula ligada alcanza un grano de plata expuesto a la luz, queda implicada en el revelado este grano, pierde su movilidad y actúa para formar su parte en la imagen en la positiva p.e. un rayo de luz verde expone un haluro de plata en esa capa y atrapa una molécula ligada de revelador y pigmento magenta. De igual modo esto sucede con los demás colores, construyendo el color complementario. Todos éstos se unen en sus respectivas capas para formar la positiva en color. *(Polaroid Corp.)*

en la solución procesadora alcalina; sin embargo, al revelarse una imagen, el revelador del pigmento se convierte en una forma insoluble e inmóvil. Las moléculas reveladoras de pigmento no implicadas en el revelado de la imagen se desprenden de la emulsión y se fijan sobre un receptor, que se convierte en la impresión.

El sistema de *Polaroid* SX-70[6] consiste en la exposición de la película y su casi inmediata salida de la cámara. Esto se obtuvo sintetizando pigmentos indicadores que tienen altos coeficientes de absorción a elevados valores de pH y que se vuelven incoloros a valores de pH menores. La película expuesta pasa por los rodillos de la cámara que meten pequeñas cantidades de álcali y de dióxido de titanio entre las capas. Los reveladores de pigmento disuelto se difunden hacia arriba a través de las capas de emulsión. Cuando se encuentra un grano de haluro de plata expuesto los reveladores se oxidan y se inmovilizan en la emulsión. Las moléculas de los reveladores de pigmento que no llegan a tener contacto con los granos expuestos continúan ascendiendo hacia la capa del mordente polimérico, donde forman la imagen positiva en color. El dióxido de titanio evita la exposición ulterior de la película fuera de la cámara y también da el fondo blanco para la imagen positiva. Este sistema también utiliza una reacción química negativa y una emulsión negativa.

Kodak[7] ha introducido un proceso instantáneo de color, que utiliza una reacción química negativa y una emulsión invertida. En este sistema los pigmentos están fijos en portadores inmóviles, no en acopladores de pigmento. El líquido activador es altamente alcalino y hace que se libere el *pigmento del portador*. Para producir una imagen positiva de pigmento, se usan haluros de plata especialmente desarrollados con agentes nucleadores en cada capa sensible a la luz. Los centros de sensibilidad en los cristales de haluro de plata atraen los fotoelectrones cuando se exponen a la luz. No se forman sitios de imagen latente en la superficie de los cristales expuestos, y los cristales no expuestos forman sitios de imagen latente porque tienen débiles atracciones internas para fotoelectrones. Los pigmentos se liberan en el punto donde ocurre el revelado, y así no emigran como en el sistema Polaroid.

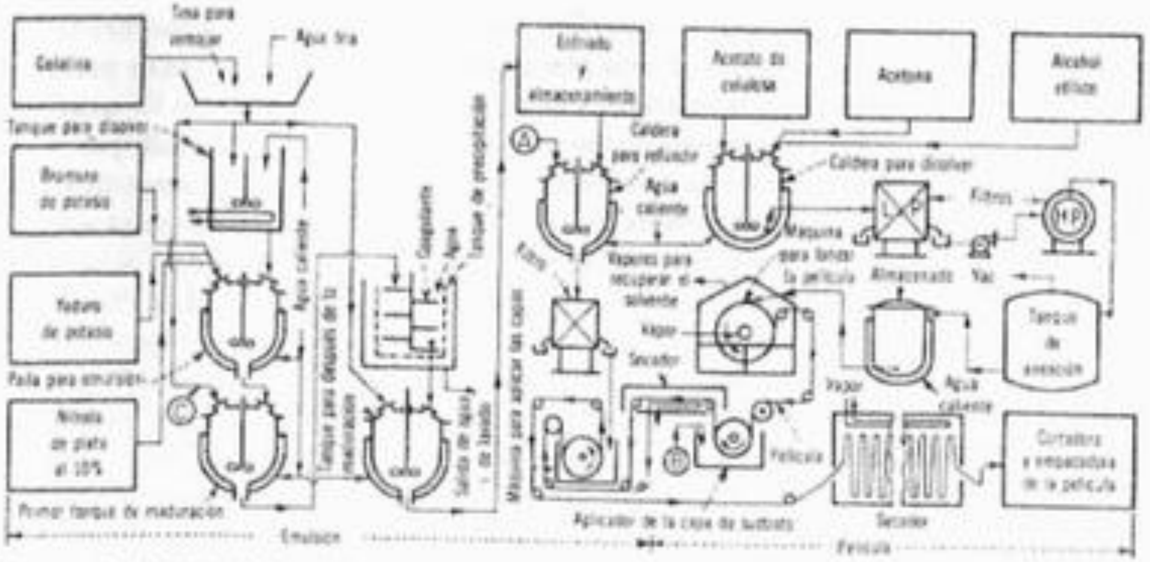
FABRICACIÓN DE PELÍCULAS, PLACAS Y PAPELES

La elaboración de películas, placas y papeles fotográficos se lleva a cabo en tres pasos: (1) preparación de la emulsión sensible a la luz, (2) fabricación de la base o soporte para la emulsión y (3) aplicación de la capa de la emulsión sobre la base. La figura 23.3 representa en forma general los pasos implicados en la fabricación.

EMULSIONES. La llamada emulsión fotográfica no es en realidad una verdadera emulsión, sino más bien una suspensión en gelatina de granos de haluro de plata finamente divididos. La gelatina sirve como un aglutinante mecánico, un coloide protector y

[6] Fast Film, Powerful Battery Improves Polaroids, *Chem. Eng. News* **59** (25) 52 (1981); Land, One-Step Photography, *Photog. Sci. Eng.* **16** (4) 147 (1972).

[7] Kodak Details Chemistry of Instant Film, *Chem. Eng. News* **54** (26) 32 (1976).



Para producir 1000 m^2 de película, se necesitan los siguientes materiales (en kilogramos), (los solventes se recuperan en su mayor parte):

Bromuro de potasio	110	Acetato de celulosa	220
Ioduro de potasio	0.29	Glicerina	245
Gelatina	39.2	Alcohol etílico	297
Nitrato de plata	9.8	Acetona	576

Fig. 23.3. :Diagrama de flujo para la producción de película fotográfica. Después de haberse formado el haluro de plata se debe proveer una luz de seguridad y tener limpieza extrema. NOTAS. A. aquí se añaden A alumbre de cromo, preservador (fenol o timol), saponina, KBr, y pigmentos sensibilizantes. B. Gelatina y solvente utilizados para la aplicación de las capas del substrato. C. Se añade gelatina al final del periodo de maduración.

un sensibilizador para los granos de haluro.[8] La preparación de la emulsión generalmente necesita maduración y la adición de productos químicos para el control de velocidad, contraste, estabilidad, turbidez y sensibilidad para las longitudes de onda deseadas. También se añaden endurecedores para mejorar la estabilidad termal y la duración mecánica de la gelatina. En la fabricación de las emulsiones para la fotografía en color se añaden otras sustancias como pigmentos y acopladores para pigmentos.

Los haluros de plata son sensibles a longitudes de onda menores de 500 nm (las longitudes de onda de los rayos ultravioleta, violeta y azul). Cuando se utilizan haluros de plata no sensibilizados, la emulsión ordinaria resultante reproduce los azules como luz y los verdes y rojos como sombras. Se pueden añadir pigmentos para aumentar la sensibilidad del haluro (sensibilidad espectral). Si la sensibilidad se aumenta a 600 nm (la longitud de onda del verde), la emulsión haloide resultante se conoce como *ortocromática* y reproduce los azules y los verdes como luz, y el rojo como sombra. Cuando se añade más pigmento para sensibilizar el haluro a 700 nm (longitud de onda del rojo), la emulsión *pancromática* reproduce buenos tonos en todos los colores.

La tabla 23.2 muestra los tipos de productos químicos usados en la preparación de emulsiones fotográficas. El haluro utilizado influye en la velocidad de la emulsión: el

[8]Duffin, op. cit.

Tabla 23.2 Productos químicos utilizados en la preparación de emulsiones fotográficas en blanco y negro

Uso	Producto químico	Acción
Mecánico, ligamento protector	Gelatina	Base en la que se forma la dispersión haloide
Formación de la imagen	Haluros de plata	Forma sitios de imagen latente cuando se expone a la luz
Sensibilización química	Tiosulfatos y tiurea	Aumenta la sensibilidad a la luz (velocidad)
Sensibilización química	Cloruro estañoso y sulfito de sodio	Agentes reductores para aumentar la sensibilidad
Sensibilidad química	Sales de oro, como aurotiocianato de amonio	Aumenta la sensibilidad
Estabilización	Triazoles, tetrazoles o iminazoles	Detiene la sensibilización química
Sensibilización espectral	Pigmentos cianinos	Aumenta la sensibilidad de la longitud de onda
Endurecedores	Aldehidos y sales de cromo	Aumenta la estabilidad termal y la resistencia a la abrasión
Antiempañantes	Bromuro de potasio, bencimidazoles, benzotriazoles, y mercaptotetrazoles	Estabiliza la sensibilización química para evitar empañado fotográfico
Capa de la emulsión uniforme sobre la base	Surfactantes	Controla la tensión superficial de la gelatina y actúa como agente para el extendido

Ag_2Br_2 y pequeñas cantidades de Ag_2I_2 producen emulsiones más rápidas, mientras que para emulsiones más lentas se usan el Ag_2Cl_2, el Ag_2Br_2 y el Ag_2ClBr. La emulsión terminada consta generalmente de 35 a 40% de haluro de plata, 65 a 60% de gelatina y pequeñas cantidades de productos químicos de uso especial.

El haluro de plata se precipita en la presencia de gelatina tratando el nitrato de plata con un haluro de potasio apropiado. La gelatina actúa como un coloide protector y permite la suspensión del haluro de plata microcristalino. Estos microcristales producen una emulsión muy "lenta", de manera que se necesita un proceso de maduración o la formación de granos más grandes. Los cristales pequeños, siendo más solubles que los grandes, tienden a disolverse y vuelven a precipitarse en los cristales grandes. El tamaño final del cristal es de 0.1 a 0.3 μm.[9]

La emulsión madura se lava con agua fría para quitar cualquier sal soluble y después se calienta con un compuesto que forma partículas de sulfuro de plata en la superficie granulosa. La sensibilidad del haluro de plata puede aumentar de 10 a 100 veces por este proceso. Si de 10^5 átomos de plata uno se convierte en sulfuro de plata, es suficiente. Para una película muy sensible, se añade una pequeña cantidad de sal de oro.

Después de sensibilizar químicamente la emulsión, se añaden los pigmentos para sensibilizarla espectralmente, de modo que reproduzca buenos tonos de todas las longitudes de onda de luz visible. Antes de poner la capa de emulsión sobre el soporte, se acostumbra añadir alumbre de cromo o formaldehído como un agente endurecedor

[9]*Focal Encyclopedia of Photography*, Focal, London, 1969.

Se puede introducir fenol o timol para evitar el crecimiento de hongos o bacterias. La adición de KBr en esta etapa ayuda a evitar la turbidez. La introducción del alcohol amílico o saponina sirve para reducir la tensión superficial de la emulsión líquida, lo que facilita su aplicación uniforme y libre de burbujas sobre el soporte.

APLICACIÓN DE LA CAPA DE EMULSIÓN. La emulsión sensibilizada puede aplicarse sobre vidrio, plástico o papel, según el uso final. El vidrio proporciona el soporte más estable en dimensión, pero su peso y fragilidad lo hacen inadecuado para cualquier uso, excepto el de la fotografía de precisión. Los soportes de plástico diáfano son los más usados en la fotografía moderna, mientras que el papel se utiliza como material de impresión.

Se usan varios métodos para aplicar la capa de emulsión sobre el soporte. Generalmente el soporte se mueve sobre rodillos que pasan por el lugar de aplicación de la capa. La emulsión líquida puede estar en una artesa, y el soporte se pone en contacto con la superficie de emulsión. El exceso de emulsión se elimina con chorros de aire o con el filo de un cuchillo. Como alternativa, la emulsión puede aplicarse sobre el soporte por medio de bombas o de un flujo que baja por gravedad desde alimentadores. El soporte con la emulsión se enfría para solidificar la emulsión y se seca para eliminar la mayor parte del agua. La capa terminada solamente tiene alrededor de 10% de su espesor original.

El producto terminado consiste en varias capas de emulsión aplicadas separadamente. Una capa intermedia se utiliza para evitar que, durante la exposición, una luz extraviada se vuelva a reflejar en la emulsión sensibilizada. La capa final de gelatina especialmente endurecida se utiliza para proteger la superficie de la emulsión.

Las películas en color requieren muchas capas de emulsión, cada una sensible a uno de los tres colores (azul, verde y rojo). Algunas películas en color tienen más de seis capas. Cada capa se aplica por separado y se seca antes de que la siguiente se aplique, aunque la literatura de patentes afirma que hasta seis capas se pueden llevar por construcción a una rampa y luego transferirse a la base de la película, sin mezclar las capas, lo cual sería una catástrofe en la fabricación de la película en color.

APLICACIONES ESPECIALES DE LA FOTOGRAFÍA

REPRODUCCIÓN FOTOMECÁNICA PARA ILUSTRACIONES.[10] Una de las aplicaciones más importantes de la fotografía es la reproducción de fotografías en la página impresa, por medio de tintas de imprenta. Este proceso se puede clasificar como (1) *impresión de relieve*, llamado también fotograbado, en el que la porción realzada de la placa recibe la tinta para transferirla al papel, y se usan las llamadas placas *lineales* y placas de *medio tono*; (2) impresión de *intaglio* que incluye fotograbado, rotograbado y grabado en metal, en donde se invierte la impresión en relieve, y las regiones hundidas de la placa o del cilindro de metal contienen la tinta; (3) impresión *planográfica* o litografía,[11]

[10] Para una breve descripción de estos procesos véase CPI 2, p. 592.

[11] Originalmente, litografía significaba grabado en piedra y de ahí impresión, proceso que no se utiliza actualmente, excepto para trabajos especiales en pequeñas cantidades.

que se vale de la incapacidad de la superficie mojada con agua para absorber la tinta. El proceso de impresión en *offset* utiliza placas litográficas que se adaptan particularmente al trabajo de ilustración en color, y en su preparación se utilizan los usuales negativos de separación. La *fotopolimerización* o polimerización iniciada por la luz, tiene la capacidad (al igual que la fotografía con haluros de plata) de amplificar enormemente el efecto de la luz; sin embargo, el efecto múltiple ocurre simultáneamente con la exposición, no como un paso separado en el proceso. Este método se ha utilizado en forma extensa en el campo de la impresión. El proceso de Kodak Photo Resist para hacer fotograbados fue introducido en 1954; éste utiliza la conexión cruzada de un sistema fotopolímero. Las placas fotopolímeras de dicril para impresión, que utilizan plástico acrílico fotosensible ligado al metal, se encontraban en el mercado en 1960, y el tiempo necesario para hacer una placa se ha reducido a ¼ de hora lo cual contrasta con las cuatro horas que se necesitaban para hacer un grabado en metal de manera convencional. Una placa de impresión fotopolímera formada por conexión cruzada de nylon inducida por la luz se ha descrito en la literatura.[12] En 1964 se introdujo un proceso llamada *panografía*, el primer uso exitoso del calor para crear un efecto tridimensional en una superficie plana. Para producir este efecto, se aplica una película delgada de material de plástico transparente, llamada epolene, y luego se usa una prensa especial[13].

FOTOCOPIADO.[14] El copiado fotográfico de documentos se remota a los primeros días de la fotografía. Aunque métodos más nuevos de fotocopiado han reemplazado en gran proporción los tipos anteriores, en los que se producían imágenes visibles por exposición en papel preparado, algunos de estos procesos de "*eximpresiones*" son capaces de producir impresiones excepcionalmente buenas, y otros permiten un control especial sobre valores de tono no igualados por otros procesos. Varios han sido descritos por Neblette; entre ellos están los procesos con plata, cromatos y hierro. Herschel desarrolló en 1842 *un proceso de copias heliográficas*, el cual depende de la capacidad de los iones férricos para ser reducidos a iones ferrosos en presencia de materia orgánica, bajo influencia de una luz fuerte. El papel se cubre con una capa de citrato férrico de amonio y ferricianuro de potasio. Cuando un dibujo a líneas se coloca sobre el papel preparado y luego se expone a la luz y se trata con agua, se forma una imagen azul insoluble donde la luz toca el papel. Esta imagen tiene color azul de prusia, ferrocianuro férrico ($Fe_4[Fe(CN)_6]_3$). El cianotipo o copia heliográfica positiva (donde las líneas son azules y el fondo blanco), usa mezcla férrica más sensible a la radiación y, procesado en una solución de ferricianuro, produce el azul de Turnbull, ferricianuro ferroso ($Fe_3[Fe(CN)_6]_2$.

En 1839, el mismo año en que se lograron otras dos innovaciones importantes en la fotografía, Breyer experimentó con papel cubierto de haluro de plata para copiar páginas de libros. Sin embargo, el primer aparato para copiar documentos que tuvo éxito y que no necesitaba originales especialmente preparados, fue el rectígrafo, in-

[12] *Chem. Eng. News* **42** (30) 91 (1964).

[13] Graphic Advance, *Barron's*, May 25, 1954, p. 3.

[14] ECT, 3D ed., vol. 20, 1982, p. 128, da una excelente descripción de varios procesos.

ventado alrededor de 1900. Siguieron otras máquinas de copiado mediante proyección fotográfica, incluyendo el fotostat, pero todas tenían sus defectos. Las cajas impresoras por contacto se introdujeron en las décadas de 1930, pero no satisfacieron las demandas de rapidez y sencillez en la operación. No fue sino hasta alrededor de 1940 cuando se patentó el *proceso de inversión por difusión-transferencia*, que empezó la revolución en los métodos de copiado. Estas técnicas de copiado son procesos de formación de imagen que en esencia crean copias de tamaño completo del original y no deben confundirse con los procesos duplicadores de oficina, como mimeografía, multilit o la más reciente aderografía. Las copiadoras reproducen directamente de un documento original, mientras que las duplicaciones reproducen a través de un patrón intermedio.

El proceso de fotocopiado más ampliamente utilizado es el *proceso electrostático* inventado por la compañía Xerox en 1937, pero que no estuvo en el mercado comercial sino hasta 1950. La figura 23.4 muestra los detalles esenciales de este proceso. Puesto que el selenio cargado eléctricamente forma parte integral del tambor, se puede utilizar papel común. Entre otros procesos están: (1) la termografía, que utiliza para la exposición el calor de los rayos infrarrojos y requiere que la tinta en el texto original contenga carbón o un compuesto metálico y por lo tanto, no puede copiar originales a color; (2) el proceso de plata seca (electrofotografía), (3) el proceso electrolítico y (4) el proceso de trasferencia en húmedo. La tabla 23.3 enumera algunos de los procesos más populares.

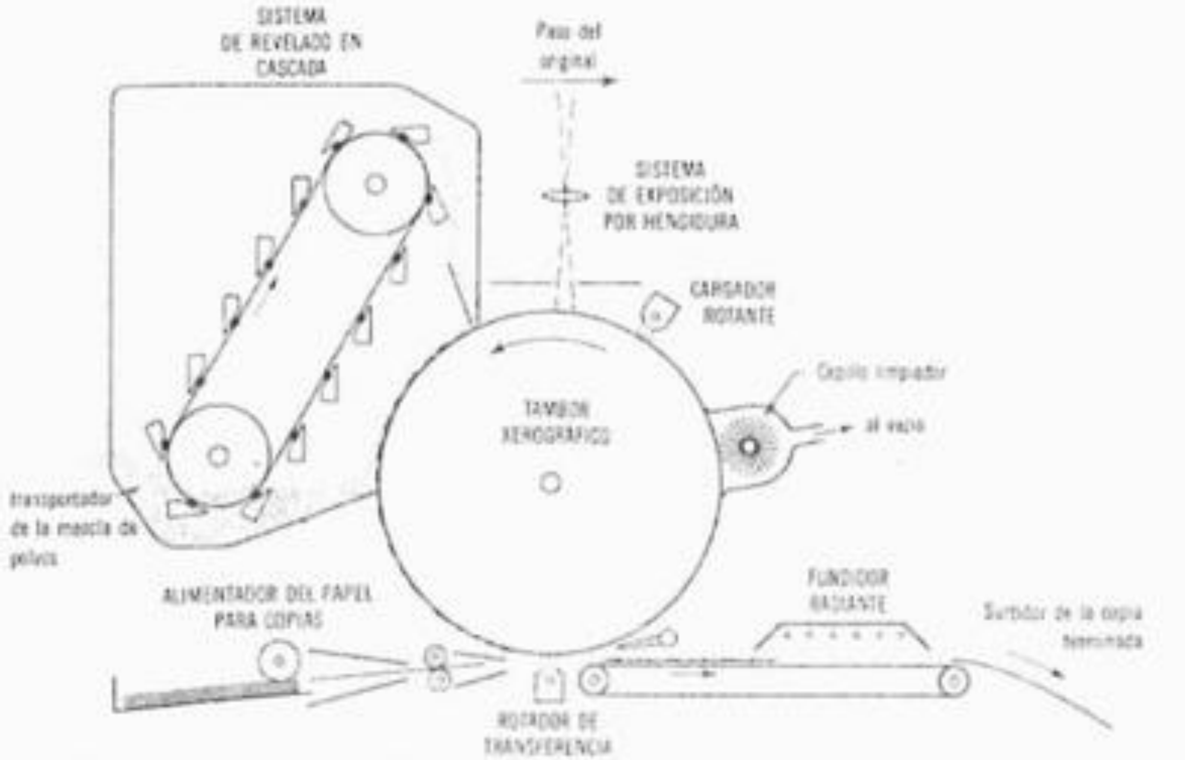


Fig. 23.4. El equipo automático de copiado xerográfico utiliza la propiedad conductora del selenio amorfo chapeado sobre el tambor xerográfico. El selenio retiene carga electrostática positiva en la oscuridad (pero le permite disiparse cuando es expuesto a la luz). El tambor rotador se sensibiliza mediante exposición por contacto, por proyección o en una cámara. La imagen latente está sobre el tambor con carga positiva, el cual atrae la mezcla del vehículo resinoso y polvo negro de carga negativa. Este pigmento resinoso se calienta y se pasa del tambor al papel de copiado en el que se funde la imagen.

Tabla 23.3 Proceso de copiado de oficina

Proceso	Fabricante	Papel	Copias por minuto	Copia a color	Reducción de tamaño
Electrostático	IBM	Usual	75	Sí	Sí
Xerográfico	Xerox	Usual	10-75	Sí	Sí*
Electrofotográfico	Kodak	Usual	70	Sí	Sí*
Xerográfico	3M	Usual	25	Sí	No
Electrostático	3M	Tratado	15	Sí	No
Tono seco-componente dual	Sharp	Usual	25	Sí	No
Tono-líquido transferencia	Savin	Usual	30	Sí	No
Termal	Heyer	Tratado	8 15	No	No
Electrofax	Albin Ind.	Tratado	13	Sí	No

*Algunos modelos pueden reducir el tamaño.
FUENTE: *The Office* **94** (1) 121 (1981).

MICROFILMACIÓN. La microfotografía es el arte de hacer facsímiles fotográficos en miniatura, de materiales originales. Actualmente la utilizan compañías de seguros, bancos y constructoras para registro de sus transacciones o por razones de seguridad. Este método también se usa en las bibliotecas para registros históricos y en los periódicos para ahorrar espacio en archivo permanentes. Estos usos han causado una revolución en microformas. La micropelícula tiene ordinariamente una reducción de 12 a 22 diámetros de la copia original. El poder de resolución está por arriba de 100 líneas/mm, y se están desarrollando emulsiones capaces de resolver 500 líneas/mm. La película misma contiene una emulsión de plata pancromática de baja velocidad sobre una base de acetato de celulosa. La duplicación de un negativo de micropelícula puede hacerse mediante impresión por contacto para una reproducción positiva o por impresión de negativa a negativa. El nombre *microficha* se aplica a formas de micropelículas de placa sencilla.

La película Kalvar se utiliza para copias positivas. Cuando se expone, se crean burbujas de gas de nitrógeno que dispersan la luz. En el revelado con calor, el nitrógeno desarrolla presión alta que produce bolsas de aire de 9.5 a 2 μm de diámetro. La luz ultravioleta estabiliza el compuesto, y las bolsas de aire dispersan la luz cuando la película se proyecta. Se utiliza frecuentemente para duplicación de la micropelícula (ya sea en rollo o en placa).

REFERENCIAS SELECTAS

Clerk, L. P.: *Photography, Theory and Practice*, D. A. Spencer (ed.), Focal, London, 1972.
Cox, R. J.: *Photographic Processing*, Academic, New York, 1973.
Cox, R. J.: *Photographic Sensitivity*, Academic, New York, 1973.
Duffin, G. F.: *Photographic Emulsion Chemistry*, Focal, London, 1966.
Focal Encyclopedia of Photography, Focal, London, 1969.
James, R. W.: *Photographic Emulsions*, Noyes, Park Ridge, N.J., 1973.
James, T. H.: *Theory of the Photographic Process*, 4th ed., Macmillan, New York, 1977.
Mason, L. F. A.: *Photographic Processing Chemistry*, 2d ed., Wiley, New York, 1975.
Neblette, C. B.: *Handbook of Photography and Reprography*, 7th ed., Van Nostrand Reinhold, New York, 1977.
Woodlief, T. (ed.): *SPSE Handbook of Photographic Science and Engineering*, Wiley, New York, 1973.

Capítulo 24

Industria de los recubrimientos de superficies

Los productos de la industria de recubrimientos de superficies son indispensables para la preservación de todo tipo de estructuras arquitectónicas, incluyendo fábricas, de los ataques comunes por el clima. Las maderas y metales no recubiertos, en particular, son susceptibles al deterioro, especialmente en ciudades donde el hollín y dióxido de azufre aceleran dicha acción. Las pinturas, barnices y lacas, además de una función meramente protectora, aumentan el atractivo de los bienes manufacturados, así como la apariencia estética de un conjunto de hogares y sus interiores. Los recubrimientos que se utilizan para cubrir edificios, mobiliarios y materiales semejantes se conocen como recubrimientos comerciales o arquitectónicos, en contraste con los recubrimientos industriales, que se utilizan en los productos que se fabrican. Los terminados industriales se aplican a una amplia variedad de artículos como metales, productos textiles, artículos de hule, papel y plástico, así como de madera. Los recubrimientos arquitectónicos por lo común se emplean en madera, muros de tablarroca y paredes enyesadas.

HISTORIA. La industria de los recubrimientos de superficies, en realidad es muy antigua; de hecho Noé tenía instrucciones de utilizar alquitrán dentro y fuera del Arca. El origen de las pinturas se remonta a la prehistoria, cuando los primeros habitantes de la tierra plasmaron sus actividades, en color, en las paredes de sus cuevas. Estas pinturas primitivas probablemente consistían en tierras o arcillas de colores, dispersas en agua. Los egipcios, en forma precoz, desarrollaron el arte de la pintura y por el año 1500 a. de C. tenían ya una amplia variedad de colores. Descubrieron el antecesor de nuestro barniz actual cerca del año 1000 a. de C. donde el material formador de película por lo común eran resinas naturales o cera de abejas. Plinio describió la manufactura del pigmento de plomo y vinagre, y es probable que su antiguo procedimiento fuera semejante al viejo proceso alemán.

USOS Y ECONOMÍA. La manufactura de recubrimientos de superficies es un gran negocio y tiene ventas de aproximadamente 10 000 millones de dólares, anualmente. Ninguna compañía tiene más de 10% del mercado y existen de 1000 a 1200 compañías en la competencia. La tabla 24.1 muestra el tamaño actual y proyectado del mercado. Más del 70% de las pinturas comerciales corresponden a las pinturas de agua.

Tabla 24.1 Producción de recubrimientos en Estados Unidos (en millones de litros y dólares)*

	1979		1995	
	Volumen	Valor	Volumen	Valor
Ventas comerciales (arquitectónicas)	1695	$3202	2440	$9 325
Industriales	1375	2545	2070	9 055
Propósitos especiales	510	1303	1040	6 440
Total	3580	7050	5550	24 820

*Incluye recubrimientos en polvo.
FUENTE: *Chem. Bus.*, October 19,1981,p. 11.

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS
BIBLIOTECA

PINTURAS[1]

Históricamente, los recubrimientos de superficies se han dividido en pinturas (recubrimiento[5] sólidos relativamente opacos que se aplican como capas delgadas, cuyas películas normalmente se formaban por la polimerización de un aceite poliinsaturado), barnices (recubrimientos transparentes), esmaltes (barnices pigmentados), lacas (películas formadas sólo por evaporación), tintas de impresión, abrillantadores, etc. Estas clasificaciones fueron muy útiles en el pasado, pero la introducción de las resinas plásticas en la industria propició que tales clasificaciones carezcan de sentido.

La tabla 24.2 presenta los tipos de ingredientes más importantes que se emplean en la actualidad en el recubrimiento de superficies.

COMPONENTES. La pintura líquida es una dispersión de pigmento finamente dividido en un líquido compuesto de una resina o aglutinante y un disolvente volátil. La parte líquida de la pintura se conoce como *vehículo*. Los componentes de las pinturas

[1]ECT, 3d ed., vol. 16, 1982, pp. 742–761; Weismantel, *Paint Handbook*, McGraw-Hill, New York, 1981.

Tabla 24.2 Componentes de pinturas

Vehículos
A. No volátiles
  1. De aceites: aceites o resinas más secadores y aditivos
  2. Lacas: de celulosa, resinas, plastificantes, aditivos
  3. De agua: estireno-butadieno, acetato de polivinilo, acrílico, otros polímeros y emulsiones, copolímeros más aditivos
B. Volátiles
  cetonas, ésteres, acetatos, aromáticos, alifáticos
Pigmentos
  Opacos, transparentes, propósitos especiales

FUENTE: Weismantel, *Paint Handbook*, McGraw-Hill, New York, 1981, p. 5.2.

se describen en las tablas 24.2 y 24.3. Aunque el pigmento normalmente es una s[...]tancia inorgánica, también puede ser un pigmento orgánico insoluble, puro, o un [co]lorante orgánico, precipitado en un portador inorgánico como hidróxido de alum[inio], sulfato de bario o arcilla, que forma una laca. Los diluyentes de pigmentos o adi[tivos] reducen el costo de la pintura y con frecuencia aumentan su durabilidad. La fun[ción] de los pigmentos y aditivos no es sólo la de proporcionar una superficie colorida [que] satisfaga por su apariencia estética, aunque es uno de sus cometidos principales. [Las] partículas sólidas de la pintura reflejan gran parte de los destructivos rayos lumin[osos], lo que ayuda a prolongar la vida de la pintura. En general, los pigmentos deber[ían ser] *opacos* para asegurar el cubrimiento, y químicamente inertes para lograr una bu[ena] estabilidad, que es sinónimo de larga vida. Los pigmentos no deben ser tóxicos, o [por] lo menos de baja toxicidad, para los habitantes del lugar ni para las personas que [los] apliquen. Por último, los pigmentos deben humedecerse por los elementos formad[ores] de película y ser de bajo costo. Diferentes pigmentos tienen diferente poder de cu[bri]miento por unidad de peso.

Aunque los aceites con frecuencia funcionan como parte del vehículo que c[on]tiene a los pigmentos, su principal función es la de formar o ayudar a forma[r la] película protectora y plastificarla. Sin materiales formadores de película los pigme[ntos] no se adherirían a la superficie. Las pinturas de aceite se forman por el "secado" de [di]ferentes aceites insaturados. Se describen con más amplitud en el capítulo 28. El se[ca]do es un cambio químico que implica oxidación y polimerización; éste se acelera [por] un tratamiento previo del aceite y por la adición de secadores o catalizadores, pri[nci]palmente jabones metálicos (sal de los ácidos esteárico, oleico, palmítico, laúrico o erú[cico] con un metal pesado como cobalto o cobre) que son portadores de oxígeno, norm[al]mente solubles en aceite. Estos agentes secadores sólo se emplean en pequeñas cant[ida]des (1 a 2% en peso). Se utilizan aceites reactivos como aceite de linaza, de soya[,] castor o de ricino, de girasol y de tung.

La parte formadora de película no volátil del vehículo puede ser una resina sin[té]tica en vez de un aceite de secado. Estos aceites sintéticos de secado se conocen co[mo] alquídicos y pueden formarse de ácidos grasos o aceites, ácidos polibásicos y resi[nas] polihídricas. Gran cantidad de pinturas contienen aceites de secado naturales o sin[té]ticos. El secado o endurecimiento de estos aceites implica algunas reacciones quím[icas] un tanto complejas pero que presentan una oxidación como paso inicial. Tamb[ién] existe alguna polimerización y gran parte de entrecruzamiento. Los aceites que se e[mple]an para formar una película poseen insaturación olefínica. Por ejemplo, los áci[dos] del aceite de linaza contienen alrededor de 9% de ácidos saturados (palmítico y est[eá]rico), 19% de ácido oleico, 24% de ácido linoleico y 48% de ácido linolénico. Al [se]carse, los aceites primero absorben oxígeno del aire y forman peróxidos o hidroper[óxi]dos en los enlaces olefínicos. Estos productos de reacción aún permanecen líquidos [y se] descomponen parcialmente para dar productos de oxidación volátiles, y camb[ian] principalmente en la siguiente etapa de la reacción al producirse entrecruzamient[o para] formar películas sólidas, aunque elásticas, por medio de agregación coloidal. En el [ca]so de aceite de linaza, la película sólida, elástica e insoluble se denomina linoxina. [Las] películas de este tipo no son permanentes debido a que las reacciones químicas co[nti]núan hasta que por el curso de los años la película se destruye totalmente, aunqu[e a] menor velocidad. La luz, en particular la luz ultravioleta, cataliza estas reacciones

la superficie de la pintura, que funciona como un autolimpiador para ella) y presenta una buena superficie para repintarse con posterioridad. Alrededor del 50% de este pigmento se consume en pinturas, barnices, lacas y el segundo consumidor más importante (23%) es la industria del papel. Otro uso importante es el de dar color a plásticos. La demanda en 1981 fue de 750 000 t.[8,8a]

Los dos métodos más importantes para la producción de TiO_2 son los procesos del sulfato y del cloruro. El proceso del sulfato es el más antiguo, pero el proceso del cloruro lo ha sustituido en gran parte y produce más del 60% de la producción de Estados Unidos. El proceso del sulfato utiliza el mineral común más barato, ilmenita, como materia prima, mientras que el proceso del cloruro requiere el mineral importado más caro, rutilo. La ilmenita se puede convertir a rutilo sintético y DuPont ha patentado un proceso de cloruro que utiliza ilmenita.

El proceso de sulfato ha utilizado tradicionalmente una desintegración de mineral por lotes en el cual se hacen reaccionar ácido sulfúrico con ilmenita. Esta reacción es muy violenta y al ponerse en contacto SO_3 y H_2SO_4 se forman grandes cantidades de vapor de agua; este vapor se emite a la atmósfera en mayores cantidades que las permitidas por las normas de aire limpio. En un esfuerzo para reducir estas emisiones particuladas se han instalado depuradores en la mayoría de las plantas, pero a su vez han necesitado tratamiento de grandes cantidades de líquido depurador antes de ser desechadas. Otros problemas relacionados con los productos de desecho son el ácido sulfúrico y las caparrosas ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$).

El proceso del cloruro utiliza tratamiento de rutilo (natural o sintético) con cloro gaseoso y coque para producir tetracloruro de titanio. El tetracloruro de titanio se destila para eliminar las impurezas y luego se hace reaccionar con oxígeno o aire a la flama a 1500°C aproximadamente para producir cloro y dióxido de titanio de partícula muy fina. El cloro se recicla (Fig. 24.5.). Los productos de desecho son más fáciles de eliminar que los formados por el proceso de sulfato.

NL Industries ha desarrollado un nuevo proceso de sulfato que permite la eliminación de muchos problemas de contaminación antiguos.[9] Es un proceso continuo que utiliza ácido sulfúrico relativamente diluido (de 25 a 60%) para moderar la reacción

[8]*Chem. Week* 130 (26) 43 (1982).

[8a]t = 1000 kg.

[9]Kaplan, Improved Titanium Dioxide Process Keeps Plant Alive, *Chem. Eng.* 89 (12) 86 (1982).

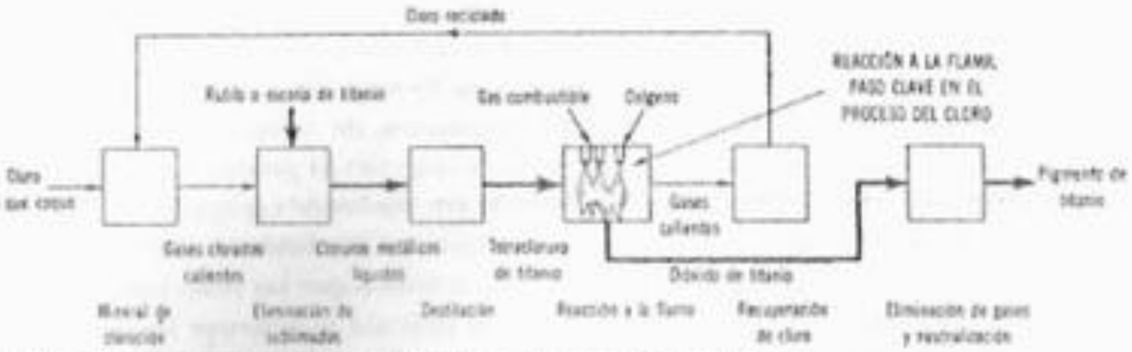


Fig. 24.5. Producción de dióxido de titanio por el proceso de cloración.

original violenta y reducir las partículas producidas de vapor de agua. Ya que este proceso utiliza más ácido diluido que el anterior, se puede reciclar más ácido utilizado. Los diagramas de flujo para los procesos por lote y continuo se muestran en la figura 24.6

$$TiO_2(\text{mineral}) + H_2SO_4 \longrightarrow TiOSO_4 + FeSO_4 \cdot H_2O$$

$$TiOSO_4 + H_2O \longrightarrow TiO_2 \cdot xH_2O$$

$$TiO_2 \cdot xH_2O \xrightarrow[800\text{-}1000°C]{\text{calor}} TiO_2$$

La reacción de hidrólisis depende de varios factores: cantidad y calidad de las pepitas añadidas a la suspensión coloidal de TiO_2, concentración, velocidad de calentamiento y pH. La introducción de pepitas antes de la hidrólisis asegura la producción de la forma deseada. Al utilizar semillas de anatasia, se requieren 6 h de ebullición; con pepitas de rutilo el tiempo puede ser reducido a 3h.

SULFATO DE BARIO. El sulfato de bario, preparado con frecuencia moliendo el mineral barita, no se utiliza a menudo, sólo como pigmento blanco por su pobre poder de cubrimiento, pero se utiliza ampliamente como aditivo de pigmentos. También contribuye al brillo. Su principal uso (más del 90%) es en barros de perforación de petróleo. Sólo el 3% de la producción de Estados Unidos se utiliza en pinturas. El blanco fijo se hace por la precipitación de un compuesto de bario soluble, como sulfuro de bario o cloruro de bario, por un sulfato. Esta forma tiene partículas más finas que la barita granulada y con frecuencia se utiliza en tintas de impresión para la transparencia.

Pigmentos negros

Los únicos pigmentos negros principales son los negros de humo. Se presentan en varias tonalidades y su producción se estudia como carbón industrial en el capítulo ... El negro de humo propiamente dicho, que tiene un tamaño de partícula mayor, se u...

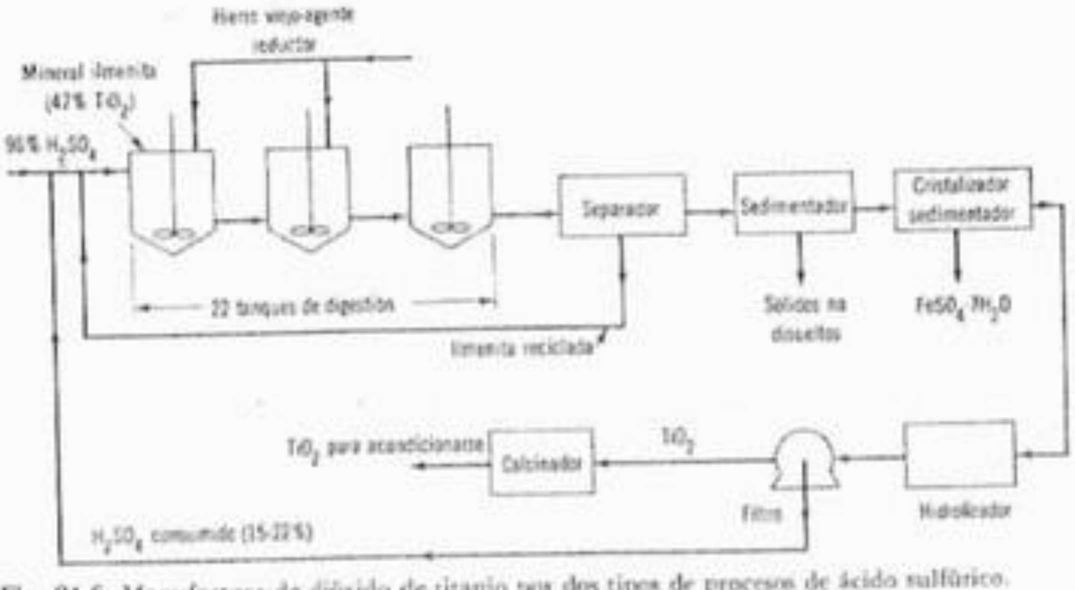


Fig. 24.6. Manufactura de dióxido de titanio por dos tipos de procesos de ácido sulfúrico.

para el entintado en la producción de grises de diferentes tonalidades. Los negros de humo son muy opacos y tienen una gran durabilidad, resistencia a todo tipo de productos químicos y a la luz. No se deben utilizar en contacto directo con hierro y acero como recubrimientos principales porque estimulan la corrosión de los metales.

Pigmentos azules

AZUL ULTRAMARINO. Es un complejo de sodio alumino, silicato y sulfuro hecho en forma sintética. Por su composición de sulfuro no debe utilizarse en hierro o mezclado con pigmentos de plomo. El ultramarino se utiliza ampliamente para dar tonos azules en la industria de la lavandería y así neutralizar los tonos amarillentos del algodón y del lino. También se aplica para blanquear papel y otros productos. En tintas se utilizan grados especiales, bajos en azufre libre.

AZULES DE FTALOCIANINA. Este grupo de azules, comercializados en Estados Unidos desde 1936, en bajas concentraciones es muy útil para las lacas de nitrocelulosa como un pigmento altamente resistente a los álcalis, ácidos y cambios de color. Para conocer detalles de su manufactura, véase el capítulo 39. En la forma que se producen actualmente son los pigmentos más estables, resistentes a la cristalización en disolventes orgánicos y básicamente libres de floculación en recubrimientos. Los verdes y azules tienen alto poder de entintación y son utilizados en pinturas de látex y en tintas de impresión, así como en todo tipo de recubrimientos interiores y exteriores. Son preparados al hacer reaccionar anhídrido ftálico con una sal de cobre con o sin amoniaco.[10]

AZULES DE FERROCIANURO. Estos azules se conocen como azul de prusia, azul chino, azul milori, azul bronce, azul espacio y azul Turnbull. Ya que estos nombres han perdido su diferenciación original se prefiere el término general azules de hierro. Estos pigmentos se hacen prácticamente de la misma manera, por la precipitación de soluciones de sulfato ferroso (algunas veces en presencia de sulfato de amonio) con ferrocianuro de sodio, lo que da un ferrocianuro ferroso blanco que después se oxida a ferrocianuro férrico, $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$, o a $Fe(NH_4)[Fe(CN)_6]$ por diferentes reactivos como clorato de potasio, polvo blanqueador y dicromato de potasio. El pigmento se lava y se permite que sedimente ya que su filtración es extremadamente difícil por su naturaleza coloidal. Los azules de hierro poseen muy alto poder entintador y buen desarrollo de color; su relativa transparencia es una ventaja para recubrir hojas y objetos de metal brillante y para los letreros de carreteras. No se pueden utilizar en pinturas de agua por su poca resistencia a las bases.

Pigmentos rojos

PLOMO ROJO. El plomo rojo (Pb_3O_4) tiene un color rojo naranja brillante, es muy resistente a la luz y tiene gran uso como cubierta inicial para estructuras de acero por sus

[10] *Tech. Bull.* 902. Am. Cyanamid Co.

propiedades para inhibir la corrosión. El plomo rojo, o minio, se fabrica por el *proceso normal* al oxidar plomo en presencia de aire para formar litargirio (PbO) y por una oxidación posterior de litargirio a plomo rojo. En el proceso *ahumado* que produce partículas menores, se atomiza plomo fundido por medio de aire comprimido y se pasa a través del centro de una flama de gas, que lo convierte en litargirio como un humo colectado en bolsas filtrantes. Después se oxida el litargirio y pasa a plomo rojo al calentarse en presencia de aire.

ÓXIDO FÉRRICO (Fe_2O_3). Éste es otro pigmento rojo empleado en pinturas y detonadores así como en la formulación de hule. Existe una gran variedad de pigmentos naturales de óxidos rojos y por su durabilidad se utilizan en pinturas para granjas y automóviles. El pigmento sintético se forma al calentar sulfato férrico. El rojo veneciano es una mezcla de óxido férrico con una cantidad igual de pigmento aditivo, sulfato de calcio. Este pigmento se manufactura al calentar sulfato ferroso con cal viva en un horno. El rojo veneciano es un pigmento permanente e inerte, en especial en madera. El contenido del sulfato de calcio, que provoca iones sulfato estimuladores de la corrosión impide el uso de este pigmento sobre hierro. El rojo indio es un mineral que se presenta en forma natural cuyo contenido de óxido férrico puede variar de 80 a 95% y el resto es arcilla y sílice. Éste se obtiene al moler hematita y se descartan los finos para su uso. Los óxidos de hierro *magnéticos* han abarcado un nuevo mercado en la producción de cintas magnéticas para computadoras y para grabadoras de audio y video. El mercado de pigmentos y colorantes utiliza 48% de la producción y las aplicaciones magnéticas y electrónicas, 11%.[11]

OTROS ROJOS. *El cromato de plomo básico* $PbCrO_4 \cdot Pb(OH)_2$ se puede utilizar como un pigmento rojo-naranja; es un excelente inhibidor de la corrosión. Se prepara al hacer ebullir plomo blanco con una solución de dicromato de sodio. Los *rojos de cadmio* se hacen al calcinar el precipitado obtenido de una mezcla de sulfato de cadmio, sulfito de sodio y seleniuro de sodio. Los colores de cadmio varían de un amarillo claro a marrón y se encuentran en forma pura así como en litopones. Cuanto mayor sea la cantidad de selenio utilizada, mayor será el tono de rojo. Los pigmentos rojos comprenden una gran cantidad de colorantes orgánicos insolubles, ya sea en estado puro, como los detonadores, o precipitados en bases inorgánicas, como lacas. Por ejemplo, el *rojo toscano* es un nombre que se aplica a veces a combinaciones de pigmentos *rojos de óxido de hierro* y un pigmento rojo orgánico resistente a la luz utilizado donde se requieren colores brillantes para pinturas de exteriores. Los quinacridones son rojos, naranjas y violetas extremadamente durables que se comparan en utilidad a las ftalocianinas.

Pigmentos Amarillos

OCRE. El ocre es un pigmento que se presenta en forma natural y consiste en una arcilla colorida con un 10 a 30% de hidróxido férrico. Debe ser molido y levigado. En el mejor de los casos, los ocres son colores con un poder de entintado muy débil y se han

[11] Brown, Iron Oxide, *Chem. Bus.* June 1, 1981, p. 33

ido reemplazando por óxidos de hierro amarillo hidratados sintéticos para hacer más brillante el color y lograr una mejor uniformidad.

AMARILLOS DE CROMO. Los pigmentos amarillos tienen una amplia variedad de tonos y se encuentran en una clase que se conoce como amarillos de cromo; son los pigmentos amarillos más populares por su gran brillantez, gran opacidad y excelente resistencia a la luz. Se producen al mezclar una solución de acetato o nitrato de plomo con una solución de dicromato de sodio. Se pueden agregar aditivos hasta en una misma cantidad en peso de yeso, arcilla o barita. El pigmento es de una gravedad específica alta y se sedimenta. El uso de pigmentos de cromo está muy restringido por su toxicidad cuando se ingiere.

AMARILLOS ZINC. El amarillo zinc o cromato, aunque tiene una pobre capacidad colorante, se utiliza por su excelente efecto inhibidor de la corrosión en pinturas mezcladas y como cubierta detonadora para acero y aluminio. El amarillo zinc es un complejo de una composición aproximada $4ZnO \cdot K_2O \cdot 4CrO_3 \cdot 3H_2O$. Otros dos pigmentos de cromato amarillo son el cromato de estroncio y el cromato de bario, ambos se emplean como inhibidores de la corrosión.

Pigmentos verdes

VERDE FTALOCIANINA. El principal pigmento verde es el verde ftalocianina. Es un complejo compuesto de cobre y tiene una excelente opacidad, resistencia a la luz y resistencia química. Es adecuado para el uso de pinturas con base en disolventes y agua.

VERDE ÓXIDO DE CROMO. Uno de los más antiguos pigmentos verdes es el óxido de cromo (Cr_2O_3). Tiene muchas desventajas, como su alto costo y la falta de brillo y opacidad. Se prepara al calcinar dicromato de sodio o potasio con azufre en un horno de reverbero:

$$Na_2Cr_2O_7 + S \rightarrow Cr_2O_3 + Na_2SO_4$$

VERDE DE GUIGNET. El verde de Guignet (verde esmeralda) es un óxido crómico hidratado, $Cr_2O(OH)_4$, que tiene un color verde brillante mucho más brillante que el óxido sin perder una buena permanencia. Se prepara al calentar hasta rojo mate una mezcla de dicromato de sodio y ácido bórico por algunas horas. Además, se puede obtener un verde de larga permanencia para un uso en pinturas exteriores de buen acabado con mezclas finas de ftalocianina de cobre con cromato de zinc o amarillo hansa. La ftalocianina de cobre colorado, que es el verde permanente más brillante que se encuentra en el mercado, es caro pero muy durable. Para pinturas de látex se encuentran colores de pulpa y diferentes grados de dispersión en agua.

VERDE CROMO. Este pigmento se conoce con varios nombres y es una mezcla o coprecipitado de amarillo cromo o azul de prusia. Al fabricar pinturas con este pigmento se utilizan aditivos inertes. Los dos colores pueden separarse al mezclarse en la pintura, a

menos que sean cuidadosamente molidos o coprecipitados. También su uso se ha descontinuado por su contenido de plomo. Tiene una pobre resistencia a las bases y no puede ser utilizado en pinturas de látex.

Pigmentos cafés.

El calentamiento controlado de varias arcillas naturales que contienen hierro producen los pigmentos cafés que se conocen como *siena*, *pardo oscuro* y *ocre*. Los hidróxidos de hierro se convierten casi en su totalidad en óxidos. Los colores pardos contienen óxido mangánico café, así como óxidos de hierro. Todos éstos son pigmentos permanentes, adecuados para madera y hierro; sin embargo, el calor siena se ha reemplazado por óxidos sintéticos porque éstos poseen una mayor fuerza de color y claridad. El *café Vandyke* es un pigmento terrestre nativo, de composición indefinida, que contiene óxido de hierro y materia orgánica.

Pigmentos orgánicos y lacas

Los pigmentos orgánicos son colorantes solubles que se pueden utilizar directamente como pigmentos por su gran durabilidad y poder de coloración. Las lacas se producen de la precipitación de colores orgánicos, generalmente de origen sintético sobre algunas bases inorgánicas. Se emplean en muchos colores. Algunos ejemplos comunes son: el rojo para se forma por la diazoación de *p*-nitroanilina, acoplándola con β naftol. El pigmento de toluidina, un pigmento rojo más costoso pero mejor, se prepara al diazoar *m*-nitro-*p*-toluidina, acoplándola con naftol. El amarillo G hansa (amarillo limón) se prepara al diazoar *m*-nitro-*p* toluidina, acoplándola con acetoacetanilida. El amarillo hansa 10G (amarillo verdoso) se fabrica al acoplar orto-cloroacetanilida con 4-cloro-2nitroanilina diazoada. En realidad, las lacas son pigmentos inorgánicos de color. La parte inorgánica, o base, consiste en un diluyente como arcilla, barita o blanco fijo e hidróxido de aluminio. El colorante orgánico se puede precipitar en una base ya existente, como arcilla o barita, suspendidas en una solución, o el colorante y la base se pueden coprecipitar por ejemplo en blanco fijo o hidróxido de aluminio. Los pigmentos orgánicos y las lacas se muelen en aceite y se aplican como cualquier otro pigmento.

Pigmentos diversos

Algunos polvos metálicos, esto es, metales y aleaciones finamente pulverizadas o en hojuelas, se han desarrollado para el recubrimiento de superficies, no sólo con propósitos decorativos sino también por su durabilidad, capacidad de reflejar el calor y efectos anticorrosivos. El polvo de aluminio en hojuelas se prepara generalmente al introducirlo en un molino de bolas de acero en su forma granalar en un molino cilíndrico al cual se le añade un lubricante y un agente dispersante. El zinc pulverizado, con frecuencia conocido como polvo de zinc, se utiliza en *primers*, en pinturas para hierro galvanizado y en recubrimientos de acabado. Los polvos y pastas de plomo se utilizan

en los *primers*. Aunque no se clasifican como pigmentos, uno de los usos de los estearatos metálicos es como agentes suspensores de pigmentos. Las pinturas luminiscentes tienen una variedad de usos, principalmente en anuncios comerciales y para la aviación, por su gran visibilidad.

BARNICES

Un barniz es una dispersión coloidal no pigmentada o una solución de resinas sintéticas o naturales en aceites o adelgazadores, utilizada como cubierta protectora o decorativa para varios tipos de superficie y que se seca por evaporación, oxidación y polimerización de las partes componentes. Al no ser pigmentados, los barnices son menos resistentes a los daños producidos por la luz que las pinturas, esmaltes y lacas pigmentadas. Sin embargo, forman una película transparente que acentúa la textura de la superficie cubierta. Los barnices con frecuencia son oleorresinas; existen dos clases menores, los barnices de alcohol y los japoneses. Los barnices oleorresinosos son soluciones de una o más resinas sintéticas o naturales en un aceite desecado y en un disolvente volátil. El aceite reduce la fragilidad natural de la película de una resina pura. Los barnices de alcohol son soluciones de resinas, pero el disolvente es totalmente volátil y no forma película. Los barnices oleorresinosos en sus comienzos fueron de gran importancia, pero los de uretano y alquídicos los han sustituido en gran medida por su mayor durabilidad, menor amarillamiento, facilidad de aplicación y belleza. La presión existente para reducir la cantidad de disolventes contaminadores del aire en barnices y pinturas, aunada con el deseo de poder lavar con agua los utensilios y herramientas, ha conducido al desarrollo de barnices adelgazados con agua.

Los barnices de alcohol son soluciones de resinas disueltas solamente en disolventes volátiles, como metanol, alcohol, hidrocarburos, cetonas y semejantes. Los barnices de alcohol se secan con más rapidez pero tienen la probabilidad de resquebrajarse y con el tiempo romperse y despellejarse a menos de que se le agreguen plastificadores adecuados. La preparación de estos productos implica una gran agitación y alguna vez un calentamiento adicional para lograr la solución deseada. Un importante ejemplo de un barniz de alcohol es la goma laca o una solución de la resina goma laca en metanol o alcohol. Los barnices japoneses actualmente se utilizan poco. Éstos son barnices opacos a los cuales se les ha añadido asfalto o algún material similar para dar color y lustre. Se pueden subdividir en horneados, semihorneados y japoneses desecados por aire, de acuerdo a su método de aplicación.

Las resinas alquídicas son las más durables para usos exteriores, mientras que los barnices fenólicos modificados se utilizan para acabados de interiores. Su composición varía notablemente, dependiendo del costo y su uso final. Algunos se aplican con una brocha y otros se aplican por aspersión en una superficie. Cuando se endurecen por horneado son particularmente durables. Las resinas aminoalquídicas se utilizan para mejorar la calidad.

RESINAS. La resina utilizada en los comienzos era el copal y consistía en gomas fósiles de varias partes del mundo. Otra resina natural que se utiliza ampliamente en la actualidad es la resina de pino o colofonia. Cuando una planta exuda sus productos, se

denominan bálsamos y después de una evaporación de los componentes volátiles, forman las resinas. Así, los pinos duros amarillos y de largas hojas de los estados del s de Estados Unidos, con una incisión adecuada producen el bálsamo que después c una destilación forma la trementina y un residuo llamado colofonia. Este producto principalmente ácido abiético (Cap. 32). La mayoría de las resinas naturales emplead son resinas fósiles que han sido enterradas y transformadas gradualmente a través c los siglos. Partiendo de la actualidad a los tiempos primitivos, tenemos[12] la colofoni damar, copal y kauri hasta llegar a la más antigua de las resinas fósiles, el ámbar. A gunas resinas como el kauri y el copal son tan antiguas que se han vuelto productos i solubles y deben ser parcialmente despolimerizados por calentamiento, antes de que puedan disolver o mezclar con los aceites calientes y otros componentes en la marmi de preparación del barniz. Una resina importante de la actualidad es la goma laca o resina laca. A diferencia de otras, es un producto animal que se obtiene de un insec femenino parásito *(Coccus lacca)* que, con base en su alimentación de ciertos árbole en la India, secreta un exudado protector que va cubriendo las ramas, formando un laca pegajosa. Esta laca se colecta y purifica para formar la goma laca comercial s guiendo el procedimiento de enrollado, separado, triturado, lavado y blanqueado. Véa el capítulo 34.

Estos productos naturales han sido sustituidos por la reciente aparición de las res nas sintéticas (Cap. 34). La gama de resinas sintéticas existentes para acabados in dustriales es: alquídicas, acrílicas, epóxicas, de nitrocelulosa, fenólicas, de uretanos; algunos nuevos tipos usados en menores cantidades que son a la vez prometedor y costosos: las alquídicas, de poliésteres y acrílicas, de fluoropolímeros y las polimida todas ellas siliconizadas. Las resinas fenólicas (fenol-formaldehído) fueron las primera en ser comercializadas y aún se emplean bastante, ya que son muy resistentes al agua a muchos productos químicos. Para que estos materiales sean solubles en los aceite y disolventes de mayor uso en la industria del barniz, es necesario modificarlos. Esto s puede hacer al fundirlos con materiales más suaves como gomas ésteres o al controla la reacción de polimerización al escoger un fenol sustituido en posición para –, dete niendo así la reacción antes de que se obtenga un producto final imposible de fundir.

Las resinas alquídicas se forman al condensar ácidos dicarboxílicos con alcohole polihídricos y se modifican con ácidos grasos para obtener una mejor solubilidad. A ser componentes de barnices o esmaltes, poseen propiedades muy particulares d belleza y flexibilidad que permanecen a pesar de una exposición prolongada al medi ambiente. Con su introducción la industria de recubrimientos de superficies se ha orientado a la producción de resinas sintéticas. Las propiedades de la formulació alquídica se pueden modificar mediante el uso de diferentes ácidos grasos o aceites de tipo secantes o no secantes, por el uso de pentaeritritol para glicerina, para emplea anhídrido maleico u otros anhídridos dibásicos para todo o parte del anhídrido ftálico y modificándola con otras resinas (fenólicas, colofónicas y semejantes). Como se ve, poseen gran diversidad de aplicaciones en varias formulaciones de recubrimiento, han reemplazado bastante a los barnices de tipo oleorresinoso.

La goma estérica, producto de la esterificación del ácido abiético o colofonia con glicerina, es otra materia prima importante para la manufactura de barnices. Además

[12] Payne, *Organic Coating Technology*, vol. 1, Wiley, New York, 1955, p. 138.

de los tipos cumarona-indeno, urea-formaldehído y melamina-formaldehído, algunas de las resinas más recientes comprenden las acrílicas, de silicón y vinílicas.

Las resinas epóxicas se emplean ahora ampliamente para recubrimientos protectores y resistentes a los productos químicos pero no cumplen los requisitos de producción en masa de la industria mueblera. Los recubrimientos de uretano de secado rápido han cambiado de un campo especializado de acabados a un mercado más amplio. Las lacas de uretano originales tuvieron dos puntos en contra, el peligro de un vapor de isocianato y un sistema de aplicación con dos recipientes; ahora se pueden aplicar por medio de una lata. Los nuevos acabados se dividen en dos categorías: (1) los uretanos de aceites modificados no reactivos con isocianato hacen uso de diisocianato de tolueno (TDI, por sus siglas en inglés) en combinación con polioles como glicerina, metil glucósido, aceites de linaza y de soya. Sus principales usos son para maderas de exteriores como señales de desviación, letreros, botes y también para pisos y muebles. (2) Los tipos de isocianato reactivo se hacen al hacer reaccionar un exceso de TDI o de un isocianato alifático o cicloalifático con una sustancia portadora de hidroxilos para formar un prepolímero, que después reacciona además con los grupos hidroxilo del poliol (primera categoría) o con humedad (segunda categoría) para formar la película. El empleo de isocianatos alifáticos produce recubrimientos de mucho más durabilidad. Las resinas sintéticas tienen gran cantidad de ventajas sobre las resinas naturales, como una resistencia superior al medio ambiente y productos químicos, la capacidad de hornearse más rápidamente a altas temperaturas y el contenido de sólidos mayores que las lacas de nitrocelulosa, lo que hace posible una operación con una sola aspersión.

LACAS

Laca es un término vago; se refiere a una composición de recubrimiento basada en un material formador de película termoplástico sintético disuelto en disolventes orgánicos que secan principalmente por la evaporación del disolvente.[13] Existe una confusión popular entre lacas y esmaltes, que no es sorprendente en vista de la definición común de esmalte como una pintura que se caracteriza por la capacidad de formar una película especialmente suave. Las lacas transparentes, al agregárseles un pigmento, se vuelven esmaltes de laca o simplemente lacas pigmentadas. El uso de una laca casi siempre se limita al recubrimiento de muebles. Los esmaltes normalmente se conocen como lacas al aplicarse en automóviles.

Los recubrimientos de superficies empacados en latas presurizadas (aerosoles) generalmente son lacas (transparentes, con color, o metálicas), pero también se pueden encontrar recubrimientos vinílicos resistentes a la abrasión, a la luz solar y a la humedad; recubrimientos epóxicos y escamas de acero suspendidas en medios vinílicos o epóxicos diseñados para prevenir la corrosión de maquinaria.

---

[13] [illegible]

RECUBRIMIENTOS INDUSTRIALES

Las resinas alquídicas se usan ampliamente para recubrimientos industriales. S[illegible] ampliamente compatibles con aceites de otras resinas pero su durabilidad y resisten[illegible] al agua, luz solar y productos químicos es inferior a la de las resinas fenólicas.

Las resinas fenólicas se emplean porque resisten a los alcoholes y a los ácidos [illegible] alimentos, principalmente en latas y recipientes, pero su uso en barniz ha descor[illegible] nuado al uretano y otros formadores de película.

Las resinas acrílicas, disponibles como termoplásticas y termoendurecidas (c[illegible] mezclas compatibles), representan la mejor opción de precio, durabilidad, flexib[illegible] dad y apariencia. Se aplican en recubrimientos finales de automóviles.[14]

Las resinas epóxicas se emplean en plantas donde es esencial la resistenc[illegible] química. Requieren un agente catalizador y son muy costosas. Se aplican sobre uten[illegible] lios, como revestimientos y para sellar cubiertas. Las resinas de uretanos se adhier[illegible] fuertemente a los metales y resisten a los ataques químicos y abrasivos. Su transpare[illegible] cia y resistencia a los efectos del clima las hacen útiles para un servicio industrial rud[illegible]

Las resinas de fluoropolímeros representan lo máximo en resistencia climatoló[illegible] ca. Su superficie deslizante y buen resistencia al uso las hace aptas para utilizarse com[illegible] recubrimientos de palas de nieve, sierras, aviación y aviones de paracaidistas.

Las resinas poliimídicas se aplican en moldes especiales y otros materiales que d[illegible] ben resistir temperaturas continuas de 275°C o breves lapsos a 450°C.

APLICACIÓN. Existe cada vez mayor convencimiento de que la aplicación tradicion[illegible] con brocha conduce a un elevado consumo de tiempo. Se puede tener una aplicaci[illegible] de bajo costo, pero el recubrimiento es disparejo y es frecuente que haya trastorno[illegible] Un equipo de aspersión convencional es barato para tener y mantener, pero da resu[illegible] tados uniformes sólo en las manos de operadores experimentados y con frecuencia pre[illegible] duce espesores de película altamente variables. La aspersión se está volviendo obsolet[illegible] por la contaminación de aire que se produce con los disolventes volátiles y los sólidos f[illegible] namente divididos. La aspersión electrostática, en la cual las gotas de pintura se ca[illegible] gan con una polaridad mientras que el objeto por pintarse presenta la carga opuest[illegible] reduce en gran medida el desperdicio y proporciona un recubrimiento uniforme. S[illegible] uso se limita a objetos metálicos dentro de cabinas de aspersión. El recubrimiento esp[illegible] ral de hojas al pasarse a través de baños, seguido a veces de rodillos rasadores, son ef[illegible] cientes en el uso de fluidos, pero las aristas son difíciles de cubrir adecuadamente. L[illegible] electrodepositación[15] se puede emplear con dispersiones acuosas de resinas alquídicas[illegible] poliésteres, epóxicas y acrílicas solubilizadas con álcalis como dietilamina, hidróxid[illegible] de amonio e hidróxido de potasio. Se logra una gran uniformidad de recubrimient[illegible] con una depositación anódica o catódica utilizando un voltaje de 300 a 450 V. El fluj[illegible]

---

[14] Zimmt, Coatings from Acrylic Polymers, *CHEMTECH* **11** (11) 681 (1981); Curing Pain[illegible] at Room Temperatures, *Chem. Week* **132** (2) 52 (1983).

[15] Roobol, Painting with Electricity, *CHEMTECH* **12** (8) 493 (1982); Springer, Stroberg[illegible] and Anderson, Conductivity Control of Cathodic Electrocoating, *J. Coat. Technol.* **54** (68[illegible] 57 (1981).

de corriente se detiene automáticamente cuando se ha formado una cubierta de 25 a 40µm por las propiedades aislantes de las resinas. La parte recubierta necesita permanecer alrededor de 30 minutos a 175°C para producir una película polimérica termoendurecida entrecruzada. En el recubrimiento anódico, el hierro del metal se disuelve y así la corrosión comienza antes de que el metal se cubra. La práctica habitual recomienda el uso del recubrimiento catódico donde los iones de metal se mantienen y los iones de resina positivos se depositan sobre el metal.

Los recubrimientos de lecho fluiditizado y de aspersión electrostática se emplean para recubrir metales con polvos que después se funden.[16] Estas técnicas se manejan con resinas epóxicas, vinílicas, de nylon 11 y 12, de polietileno, de polipropileno, de poliéteres clorados, de melaminas y sin duda de muchos otros compuestos. Se evita así la contaminación del aire, y la calidad de recubrimiento es excelente, pero existen problemas en torno al color y al desperdicio.

El catalizador por radiación de un haz de electrones (EB, por sus siglas en inglés) ya se ha probado y es prometedor. El catalizador EB trabaja rápidamente y no requiere calentamiento. Los prepolímeros se catalizan utilizando un haz acelerador. Se pueden obtener recubrimientos de la calidad de los horneados sobre materiales sensibles al calor, como madera o plástico.

La autodepositación es una nueva tecnología de acabados para metal que se activa en forma química en vez de eléctrica. Utiliza dispersiones acuosas de polímeros, pigmentos y activadores metálicos y se opera a temperatura ambiente. Se prevé una alta eficiencia de recubrimiento para este método, que penetra en el metal y a la vez lo cubre.[17]

El prerrecubrimiento de metales antes de la fabricación, como en el caso de tiras de aluminio y acero, se aplica ampliamente en el campo del recubrimiento. Los ro-

[16] *Hercules Chem.*, December 1972, p. 1; Conte, Painting with Polymer Powders, *CHEMTECH* **4** (2) 99 (1974); Powder Paint Gets a Ride on a Pinto, *Chem. Week* **116** (2) 41 (1975).

[17] Hall, Autodeposition: A Survey of a New Water-Borned Coating Technology, *J. Coat. Technol.* **52** (663) 72 (1980).

Tabla 24.5 Recubrimientos industriales

Mercado de acabados industriales	Resinas empleadas en acabados industriales
Utensilios	Acrílicas
Automotrices, marinos y de aviación	Alquídicas, acrílicas
Contenedores y cierres	Epóxicas
Equipo industrial y agrícola	De fluoropolímeros
Mantenimiento	De nitrocelulosa
Muebles metálicos	Fenólicas
Empaque flexible y de papel	Poliésteres
Recubrimiento por hoja, tira y en espiral	Poliimídicas
Muebles de madera	De poliuretano
	Polivinílicas
	De polímeros siliconizados
	De ureas y melaminas

dillos de recubrimiento son insuperables en velocidad y calidades de superficie para cubrir uno o ambos lados de un grupo de tiras continuas. Las resinas empleadas se muestran en la tabla 24.5.

RECUBRIMIENTOS MARINOS CONTRA EL ENSUCIAMIENTO[18]

El problema de evitar el ensuciamiento de las superficies expuestas al medio ambiente marino se ha relacionado con los seres humanos desde que existen indicios históricos. Originalmente se usaban recubrimientos de brea, alquitrán y láminas de cobre; más tarde, se emplearon recubrimientos de plomo. Con el advenimiento de los barcos de metal, las laminaciones metálicas se han tenido que abandonar por la corrosión galvánica. En la actualidad, el uso del óxido de cobre en una resina aglutinante vinílica insoluble o en una resina colofonia aglutinante vinílica soluble es muy común. Trabajan al liberar lentamente el óxido de cobre tóxico, pero esta acción tóxica disminuye lentamente por la presencia de sulfuro de hidrógeno en las aguas contaminadas, lo cual propicia la formación de sulfuro de cobre inactivo. El enfoque más nuevo y prometedor es el uso de compuestos organoestanosos, solos o combinados con óxido de cobre. Se están utilizando pinturas con óxido de tributil estaño o fluoruro de tributil estaño. Las pruebas de recubrimientos de compuestos organoestanosos unidos químicamente a polímeros formadores de películas están mostrando una actividad cada vez más antiensuciante. Estos recubrimientos son muy poco solubles en agua por lo que se deben aplicar constantemente capas frescas de biocidas.

TINTAS DE IMPRESIÓN Y PULIMENTOS INDUSTRIALES

Las tintas de impresión constan de dispersiones finas de pigmentos o colorantes en un vehículo que puede ser un aceite de secado con o sin resinas naturales o sintéticas y con secantes o adelgazadores. Se emplean aceites de secado o aceites de petróleo y resinas, aunque los novedosos sistemas de resinas sintéticas se están favoreciendo por su rápido secado y sus excelentes propiedades de trabajo. Las tintas de impresión tienen una gran variedad de composiciones y de propiedades,[19] ya que existe gran número de procesos diferentes de impresión y tipos de papel empleados. Las nuevas y costosas tintas magnéticas, desarrolladas para emplearse en diversas máquinas electrónicas, son la clave de un tipo de sistema de procesamiento de datos. Las tintas formuladas con pigmentos luminiscentes logran un efecto de gran luminiscencia; los colorantes se funden con las resinas y se hornean, y al endurecerse el material se pulveriza con facilidad. Los principales colorantes empleados en tintas de secado por calor son rodaminas, auraminas y tioflavinas.

[18] Gitlitz, Recent Developments in Marine Antifouling Coatings, *J. Coat. Technol.* **53** (678) 46 (1981); Coatings Make for Smooth Sailing, *Chem. Week* **125** (4) 42 (1979).

[19] Miron, Printing with Polymers, *CHEMTECH* **9** (12) 746 (1979); George, The Challenges of the Eighties in Coatings and Graphic Arts, *J. Coat. Technol.* **53** (674) (1981).

Los pulimentos poliméricos, que han captado 85% del mercado total, se han vuelto cada vez más populares en aplicaciones industriales y domésticas. Los pulimentos actuales del tipo de emulsión acuosa autosecante tuvieron su inicio en la industria peletera en 1926 y desde entonces han tenido notables mejoras.

REFERENCIAS SELECTAS.

Ash, M.: *A Formulary of Paints and Other Coatings*, Chemical Publ. Co., New York, 1978.

Chapman, B. N. and J. C. Anderson (ed.): *Science and Technology of Surface Coating*, Academic, New York, 1974.

Flick, E. W.: *Water-Based Paint Formulations*, Noyes, Park Ridge, N.J., 1975.

Flick, E. W.: *Solvent-Based Paint Formulations*, Noyes, Park Ridge, N.J., 1977.

Gutcho, M. H.: *Pigments—Patents, Inorganic Manufacturing Processes*, Noyes, Park Ridge, N.J., 1980.

Marsich, E. E.: *Raw Materials Index, Pigments Section*, National Paint and Coating Assoc., Washington, D.C., 1980.

Myers, R. R. and J. S. Long (eds.): *Treatise on Coatings*, Marcel Dekker, New York, 1976.

Parfitt, G. D. (ed.): *Dispersion of Powders in Liquids*, 2d ed., Appl. Sci. Publ., London, 1973.

Parfitt, G. D. (ed.): *Characterization of Powder Surfaces*, Academic, New York, 1976.

Patton, T. C.: *Pigment Handbook*, Wiley, New York, 1973.

Preuss, H. P.: *Pigments in Paint*, Noyes, Park Ridge, N.J., 1974.

Ramney, M. H.: *Powder Coatings Technology*, Noyes, Park Ridge, N.J., 1975.

Robinson, J. S.: *Paint Additives, Developments Since 1977*, Noyes, Park Ridge, N.J., 1981.

Weismantel, G.: *Paint Handbook*, McGraw-Hill, New York, 1981.

Williams, A.: *Paint and Varnish Removers*, Noyes, Park Ridge, N.J., 1972.

Capítulo 25

Industria alimentaria y de subproductos de lo: alimento:

Gran parte de la tecnología empleada en otras industrias se ha aplicado a la de los a mentos. De la misma manera, gran parte de la tecnología desarrollada para la i dustria alimentaria se aplica a otras industrias. La demanda de más productos alime ticios procesados y preprocesados para uso doméstico se ha producido en una forr natural porque muchas amas de casa trabajan lejos del hogar. La exigencia para ur formar anualmente la calidad de los alimentos y elevar las normas de calidad, aun p ra centros de consumo lejanos de los de producción, ha conducido a mejorar los mét dos de procesamiento. Una mayor afluencia ha conducido a una demanda de may variedad.

HISTORIA. La producción y el procesamiento a pequeña escala se realizaron origin mente en granjas y en los hogares, pero al aumentar la especialización y la reducci del personal en las granjas, el procesamiento centralizado se volvió esencial. Con e procesamiento centralizado se ha vuelto necesario el establecimiento de normas de lidad y de clase. Los primeros pasos se realizaron a partir de programas de peque comunidades (por ejemplo, fábricas de conservas) que pasaron a la producción a gr escala. La molienda de grano, el procesamiento y distribución de leche fresca, el co miento, el procesamiento del azúcar y productos azucarados fueron los primeros evolucionar. Más recientemente, el congelamiento se ha aplicado a carnes, frutas, getales y productos alimenticios manufacturados, listos para cocinarse o servirse. tuvo que desarrollar un procedimiento nuevo de almacenamiento y distribución tot mente nuevo para permitir el consumo a gran escala de productos congelados. L materiales producidos en granjas, ranchos y plantaciones, que antes se retenían p consumo propio, ahora muy raras veces se manejan así. Las empresas de producción dedican a un solo producto y compran la mayoría de sus productos básicos de fuen manufacturadas. A cada paso del movimiento del producto al consumidor, se de tomar en cuenta los factores que influyen en la calidad del producto y en su valor p el consumidor final. Sin embargo, cada paso aumenta el costo, por lo que el costo fi al consumidor es con frecuencia muchas veces mayor que el precio pagado a las gr

jas. En 1980[1] los gastos totales por alimentos en Estados Unidos fueron de casi 300 000 millones de dólares, mientras el valor total de las transacciones con las granjas fue de sólo 125 000 millones.

ECONOMÍA. La industria alimentaria es muy grande; casi es el doble del tamaño de la industria química. En 1977 el procesamiento añadió 56 000 millones de dólares al valor de los productos, aproximadamente el 30% de su valor final. Los consumidores y productores con frecuencia se quejan de los costos intermediarios excesivos de la industria de procesamiento de alimentos; sin embargo, estos costos son similares a los costos de manufactura de otras industrias (Tabla 25.1). Comparada con las industrias de procesos químicos, la industria alimentaria invierte y gasta menos dinero en equipo y servicios, y tiene más empleados. Esta comparación, junto con los costos de mano de obra cada vez más altos, predice un incremento a futuro en servicios e inversión de equipo y un descenso comparativo en el número de empleados por unidad de producción. Los tamaños relativos de las secciones de esta industria se muestran en la tabla 25.2.

El costo de energía cada vez más elevado ha requerido una reevaluación de los procesos vigentes y el desarrollo de nuevos procesos, así como la búsqueda de ideas que sirvan para ahorrar energía en los métodos actuales de operación.[2] El uso de energía solar se encuentra en estudio y una planta para freír papas está en operación.[3] Esta planta utiliza energía solar que se acumula a través de colectores parabólicos para calentar agua presurizada. Esta agua caliente se transforma en vapor en un tanque de vapor-relámpago y el vapor, junto con vapor adicional de un calentador de gas, se emplea para calentar el recipiente donde se fríen las papas mediante un intercambiador de calor. Se ha estudiado un método de cogeneración de electricidad con vapor de proceso como un medio de conservar la energía. Así se espera ahorrar más de un 20%.[4]

[1] *The Statistical Abstract of the United States*, 1981.

[2] Singh, Energy-Saving Ideas for Food Processors, *Food Prod. Manag.* **104** (11) 12 (1982).

[3] Ore-Ida Foods Tests Solar Energy System, *Food Prod. Manag.* **104** (3) 12 (1981).

[4] Outlook For Industrial Cogeneration in Food Processing Plants, *Food Prod. Manag.* **104** (3) 13 (1981).

Tabla 25.1 Tamaño de algunas industrias manufactureras

	Valores producidos, 10^9 $	Valores agregados por manufactura, 10^9 $	Nuevos gastos de capital, 10^9	Total de empleados, 10^3
Todas las industrias	1 359	585.2	47.5	13 691
Alimenticia	192.9	56.1	4.2	1 500
Química y de productos relacionados	118.2	56.7	8.2	54
Petrolera	93.9	16.4	2.5	101
Papelera	52	22.2	5.3	486
Textil	35	16.1	1.2	765
Hulera	38	19.7	1.6	564
Piedra, arcilla y vidrio	37	19.1	5.7	181
Peletera	8	3.7	0.096	243

FUENTE: *The Statistical Abstract of the United States*, 1981. Los datos son para 1977.

...CIAS BIBLIOTECA CIUDAD UNIVERSITARIA

Tabla 25.2 Tamaño de las industrias de manufactura de alimentos

	Número de establecimientos	Número de empleados, 10^3	Valor agregado por manufactura, 10^6 $	Gasto de capital, 10^6 $
Carnes	4 534	254	7 478	533
Lácteos	3 731	154	5 148	389
Frutas y vegetales	2 379	235	7 685	471
Granos de molienda	3 043	113	6 626	620
Productos de panadería	3 386	222	7 073	365
Azúcar	1 198	105	4 151	313
Bebidas	3 104	193	9 901	994
Grasas y aceites	869	41	1 903	208
Alimentos diversos	4 412	116	559	332
Total de alimentos	26 656	1 500	50 526	4 215

FUENTE: *The Statistical Abstract of the United States*, 1981. Los datos son para 1977.

TIPOS DE PROCESAMIENTO DE LOS ALIMENTOS

REFINACIÓN Y MOLIENDA. El azúcar se obtiene a partir de su fuente vegetal (caña o remolacha) y se convierte en el producto alimenticio normal por medio de un proceso que se conoce como *refinación*, el cual se estudia con detalle en el capítulo 30.

La molienda[5] es el proceso para convertir el grano en harina por medios mecánicos. El grano se limpia y se le agrega una pequeña cantidad de agua para evitar que la parte más externa de la almendra se pulverice. El grano humedecido se tritura ligeramente entre dos rodillos corrugados de acero que giran a una velocidad alta, uno de los cuales da vueltas con mayor rapidez que el otro. Esto ejerce una acción rasgadora y rompe la almendra en trozos. El producto se tamiza para eliminar el germen y el salvado y los trozos se tamizan con el fin de triturar nuevamente los mayores y moler a los de tamaño intermedio entre rodillos más suaves. La harina resultante se cierne para eliminar las partículas mayores.

La industria de molienda moderna utiliza muchas innovaciones para medir, pesar, conducir, mezclar, aplicar energía, medidas sanitarias, etc. Un nuevo método de producción de harina por caída libre se logra mediante el aglomerado de partículas de harina en terrones por la aspersión de agua y secado por aire. El empleo de clasificación por aire ha hecho posible la separación de fracciones de gran cantidad de proteínas y de almidón para poder ofrecer así una amplia gama de mezclas al consumidor.

ENLATADO. Muchos tipos de alimentos frescos como frutas, vegetales, carnes, pescado, etc., se conservan al tratarse con calor y al sellarse en envases a prueba de aire, para almacenamiento a largo plazo. Estos envases pueden ser de metal, por lo general de acero, estañado o no estañado, y llevar tapas de plástico, aluminio o vidrio de alta resistencia. El alimento crudo se vierte, se sella y se trata con calor para cocerlo y a la vez esterilizarlo junto con el envase. El método más común de este tratamiento con calor

[5] Peterson and Johnson, *Encyclopedia of Food Technology*, vol. 2, Avi, Westport, Conn., 1975.

consiste en colocar los envases en un recipiente, de vapor a presión, y procesarlos a 121°C por cierto tiempo que depende del tamaño del envase y de la naturaleza del contenido. Los alimentos ácidos (pH menor a 4.5) necesitan menos tiempo para procesarse que los alimentos que tienen un pH entre 4.5 y 7.0. La toxina que se produce por el microorganismo *Clostridium botulinum*, es especialmente tóxica para los humanos, por lo que el procesamiento debe ser lo suficientemente estricto para destruir este organismo. Éste no crecerá a un pH menor de 4.5, pero se puede desarrollar entre un pH de 4.5 y 7.0. La mayoría de los vegetales, como frijol, chícharo y maíz, tienen un pH por arriba de 4.5 por lo que requieren un tratamiento con calor más fuerte que los tomates, frutas, granos y productos en escabeche o salmuera cuyo pH va de 2.5 a 4.5.

El calentamiento puede degradar el olor y el sabor de alimento, además ocurren otros cambios químicos durante el enlatado. En general, los tratamientos a altas temperaturas y tiempos reducidos causan un menor deterioro que los procesos a bajas temperaturas y tiempos largos. Para asegurar una penetración de calor adecuada al utilizar un tratamiento de tiempo reducido, con frecuencia se utilizan estufas de agitación. La agitación aumenta la velocidad de transferencia de calor del envase al producto al cambiar continuamente la superficie del alimento en contacto con la lata.

La estufa de agitación consta de un precalentador, una estufa y un enfriador. Las latas se colocan en compartimientos individuales y se rotan por un riel revolvente en una banda espiral. La banda guía los compartimientos del interior al exterior en una forma continua. Véase la figura 25.1. Otras estufas de agitación emplean el movimiento reciprocante de las latas colocadas en charolas.[6] Los esterilizadores de presión rotativos se emplean en 26 países y procesan anualmente 43×10^9 latas. Un nuevo sistema (Fig. 25.2) puede procesar cualquier envase de tamaño estándar.

CONCENTRACIÓN. Los comestibles que contienen en forma natural un alto porcentaje de agua se pueden deshidratar parcialmente como un método de conservación. Es muy común que la leche se evapore de un contenido de sólidos de 8.6% a una leche evaporada mucho más concentrada con 45% de sólidos. El jugo de naranja y otros jugos de frutas con frecuencia se concentran antes de comercializarse. La práctica normal aconseja reducir el volumen a una tercera parte del volumen original.

Existen tres procesos para la concentración de alimentos: la evaporación con evaporadores, la ósmosis inversa y la concentración por congelamiento. La figura 25.3 muestra un evaporador de doble efecto que se emplea para la leche. Los tres procesos son competitivos[7] y la elección depende de la naturaleza del alimento, aunque la evaporación es en gran medida el más económico y común. La ósmosis inversa (véase Cap. 3) se usa para la separación y también para la concentración, como es el caso de la separación de lactosa del suero. Otros productos que se concentran de esta forma son las claras de huevo, jugos de frutas y el jarabe de maple.

[6]Desrosier and Desrosier, *The Technology of Food Preservation*, 4th ed., Avi, Westport, Conn., 1977, chap. 6; *Food Eng.* **54** (7) 138 (1982).

[7]Karel, Fennema, and Lund, *Principles of Food Science*, part II *Physical Principles of Food Preservation*, Marcel Dekker, New York, 1975; Renshaw, Sapakie, and Hanson, Concentration Economics in the Food Industry, *Chem. Eng. Prog.* **78** (5) 33 (1982).

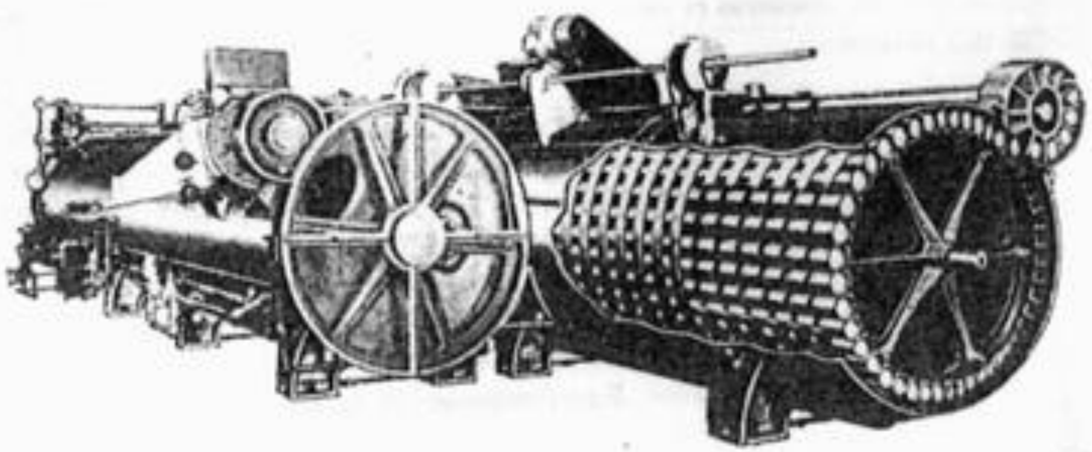


Fig. 25.1. Esterilizador rotatorio de presión. El casco (tanque) de la derecha es una estufa de presión y el de la izquierda es un enfriador a presión. Las latas se introducen a través de una válvula de bolsa revolvente, arriba a la derecha, y se transportan en un riel revolvente. Las latas se mueven contra una pista espiral fija que las conduce a través del casco. El casco de enfriamiento, que está conectado por una válvula de transferencia, tiene un sistema similar de riel y espiral. Las latas se descargan por medio de una válvula de bolsa a la izquierda. *(FMC Corp.)*

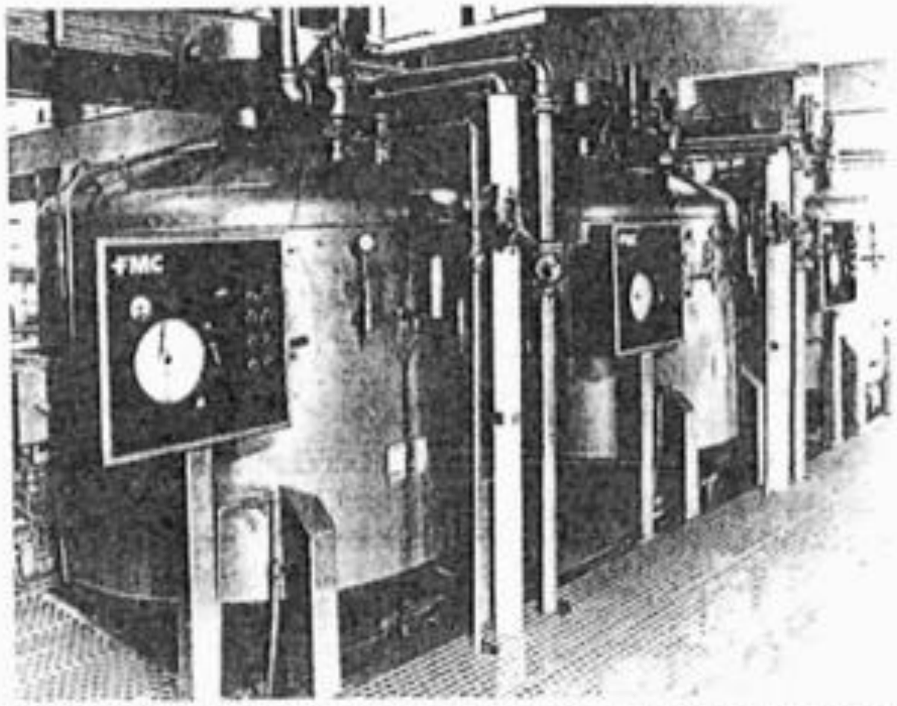
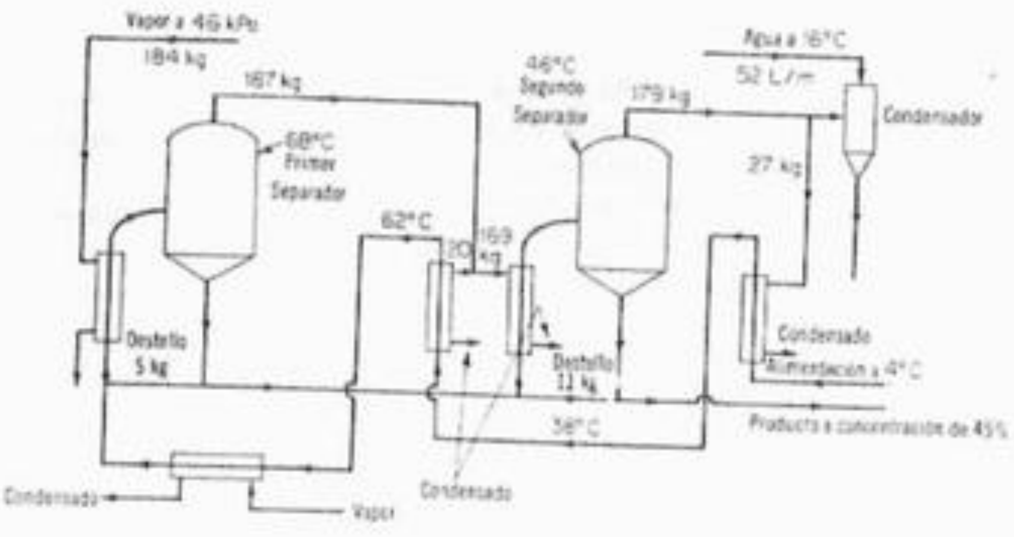


Fig. 25.2. Sistema de retorta y embalaje que consiste en uno o más recipientes de presión montados sobre el tanque de agua equipado con una banda transportadora sumergida. Las latas más cercanas se mueven por un sistema de transporte único por encima de los recipientes de presión y se dirigen hacia el primer recipiente listo para carga. Cada recipiente se llena previamente con agua caliente para amortiguar la falta de latas y para mantener la temperatura inicial durante la fase de carga. Cuando el recipiente está lleno, la puerta superior se cierra y la entrada de latas prosigue en el recipiente siguiente. Las latas permanecen en vapor, controlado a la temperatura necesaria por el tiempo de esterilización requerido. *(FMC Corp.)*



CAPACIDAD, KG/H	
Alimentación a 8.6% de sólidos	455
Producto a 45% de sólidos	87
Evaporación total	368

	FACTORES DE TRABAJO	
	SÓLO GRUPO DEL EVAPORADOR	EVAPORADOR MÁS CALENTADOR DE VAPOR
Vapor total empleado	184	194
Kilogramos de evaporación por kilogramo de vapor	2.00	1.90
Kilogramos de vapor por 1000 kg de evaporación	500	526

[illegible]

Fig. 25.3. Diagrama de flujo para un evaporador de doble efecto con calentadores de vapor y de purga.

Aún se encuentran muy limitadas las aplicaciones de concentración de alimentos por congelación debido a su alto costo. Los productos a los que se les ha reducido el contenido de agua en esta forma son entre otros, vino, cerveza, café, jugos de naranja y manzana, leche descremada y vinagre. Este proceso tienen la ventaja de que no destruye el color o sabor, como sucede con el tratamiento con calor.

CONGELACIÓN.[3] La conservación de alimentos frescos por congelación se ha hecho posible al tener en cuenta que si un alimento se puede congelar con mucha rapidez (superenfriamiento) y se mantienen a una temperatura lo suficientemente baja como para prevenir una formación apreciable de cristales de hielo, la calidad no se deteriora demasiado y los microorganismos no se multiplican. La congelación lenta ordinaria produce cristales grandes de hielo en las células de los alimentos, los que las rompen

[3]ECT, 3d ed., vol. 11, 1980, p. 171

provocando una destrucción de la estructura de los alimentos y permitiendo reacciones enzimáticas indeseables aun a bajas temperaturas (−18°C). La inactivación de enzimas por medio de un tratamiento con calor antes de la congelación (desnaturalización), ayuda a prevenir estos cambios no deseados.

Si la cantidad de agua de un alimento se puede reducir antes de la congelación, la calidad del producto resultante se mejora. El jugo de naranja concentrado y congelado es un ejemplo de este tipo de tratamiento. La reducción del contenido de agua antes de la congelación también reduce el incremento de volumen de los líquidos que ocurre durante ésta.

Los alimentos se pueden congelar empacados o no empacados. Los alimentos no empacados se congelan más rápido, lo que es deseable, pero la deshidratación puede ser un gran problema. La congelación real se puede lograr por medio de aire inmóvil o forzado, por contacto directo con una superficie metálica enfriada por un refrigerante o por la inmersión en un líquido refrigerante como nitrógeno líquido; este último método es el más rápido de todos.

La congelación no destruye los microorganismos presentes en los alimentos que los dañan, pero sí los inactiva. Sin embargo, los organismos se reactivan al descongelarse y los alimentos tienden a echarse a perder más rápidamente que los alimentos frescos no congelados. Los elementos nutritivos no se destruyen por congelación.

SECADO. Los seres humanos han conservado alimentos por medio del secado desde la antigüedad. Los granos de cereales se secan en forma natural y requieren poco esfuerzo adicional. El secado al sol conserva más frutas que las que se conservan por cualquier otro método. Otros productos que se secan son las pastas, leche, café y té, algunos vegetales, la carne y el huevo.

Los alimentos secos son fáciles de transportar y almacenar porque ocupan solamente alrededor de una décima parte del volumen del alimento fresco. El crecimiento microbiano se controla porque la cantidad de agua libre presente no es la suficiente para su crecimiento. El moho crece si el contenido de agua es mayor al 12%, aunque unos pocos crecen con una humedad de 5%. La mayoría de las bacterias requiere por lo menos de 30% de humedad. Los granos se secan a 12% de humedad y las frutas de 16 a 25%. La leche y productos lácteos (leche descremada, suero y caseínas) se secan normalmente a un contenido de agua muy bajo. La leche descremada comercial que ha sido desecada contiene menos del 5% de humedad. El valor nutritivo de los alimentos secos por lo general no cambia pero el contenido vitamínico se reduce.

El secado al sol se ha empleado por generaciones para secar frutas, pero muchos climas no son adecuados. Es el método de secado más económico, pero es un gran problema el riesgo de contaminación de los productos por polvo, insectos, aves y roedores. Cuando las frutas se secan, su color brillante se torna café oscuro, a menos que se traten con SO_2 antes de secarse. En vista de que los consumidores prefieren frutas secas húmedas, se emplean glicoles para rehidratar y así suavizar los productos secados al sol o por medios mecánicos, sin añadir humedad, lo que podría permitir el crecimiento de microorganismos.

Los secadores mecánicos y los alimentos que secan se muestran en la tabla 25.3. En la deshidratación por congelación se utilizan condiciones de vacío en el punto triple del agua para que las moléculas de agua pasen de su forma sólida a la gaseosa sin pa-

Tabla 25.3 Tipos de secadores y productos alimenticios

Secador	Producto
De tambor	Leches; jugos vegetales, arándanos, plátanos
De hoja de vacío	Productos limitados de ciertos alimentos
De vacío continuo	Frutas y vegetales
Banda atmosférica continua	Vegetales
De lecho fluidizado	Vegetales
De reja de esponja	Jugos
Por aspersión	Huevos, leche, café
Rotativo	Algunos productos de carne; generalmente no se emplea para alimentos
De gabinete	Frutas y vegetales
De horno	Manzanas, algunos vegetales
De túnel	Frutas y vegetales
De congelación	Carnes, café

FUENTE: Desrosier and Desrosier, *The Technology of Food Preservation*, 4th., Cap. 7, Avi, Westport, Conn., 1977.

sar a través de la fase líquida. Para lograrlo se utiliza una temperatura de 0°C y una presión de menos de 530 Pa. Este método se emplea para alimentos que no logran secarse por otros métodos, como la carne. El tiempo que se requiere es de 12 a 24 h y los costos con frecuencia son cuatro veces más altos que los de secado por otros métodos. Sin embargo, el olor, color, sabor y valor nutritivo, permanecen en una forma mucho mayor que en la que se puede lograr con los otros métodos de deshidratación convencional.

PASTEURIZACIÓN Y ESTERILIZACIÓN. El tratamiento con calor por lo general es muy fuerte para inactivar completamente a los microorganismos, y también cambia el sabor de los alimentos. En muchos casos el sabor *a cocido* no causa problemas y el consumidor acepta la apariencia y sabor de los alimentos. Sin embargo, la mayoría de la gente pone objeción al sabor de la leche hervida o cocida. Para evitar esos rechazos, las procesadoras esterilizan la leche sólo en forma parcial para el consumo humano. Este proceso, conocido como pasteurización y llamado así en honor a Pasteur, quien descubrió que la causa de gran parte del deterioro de los alimentos se debe a los microorganismos, se emplea en forma casi universal para asegurar la calidad de la leche. El método más común de pasteurización es el método de alta temperatura y tiempo corto (HTST, por sus siglas en inglés) por el que se expone la leche a una temperatuara de 73°C por no menos de 16 s seguido de un enfriamiento rápido. El propósito de la pasteurización es eliminar a los organismos patógenos (causantes de enfermedades), para eliminar así las enfermedades transmitidas por alimentos y para inactivar enzimas que mejoren la calidad de almacenamiento y envasado. El producto se debe mantener bajo refrigeración hasta que se utilice, ya que este método no destruye todas las bacterias presentes.

La esterilización de la leche, esto es, la aplicación de condiciones lo suficientemente severas para matar o inactivar completamente todos los microorganismos patógenos y no patógenos, consiste en un tratamiento de calor más intenso. El producto estéril se debe colocar en un recipiente estéril bajo condiciones asépticas y sellado. La leche tratada en esta forma se puede almacenar por varios meses a temperatura am-

biente. Desafortunadamente mucha gente se queja de que esta leche no tiene un sab- tan bueno como la leche pasteurizada. En forma continua se realizan investigacion- para crear un sistema de esterilización que no cambie el sabor.

La compañía DASI[9] ha patentado un sistema de película de caída libre (FFF, p- sus siglas en inglés) con el cual se asegura eliminar el "sabor a quemado" de la leche e- terilizada a una temperatura ultra-alta. La leche se calienta previamente a 65°C y - conduce a un recipiente donde se mantiene vapor entre 138 y 150°C bajo presión. L- leche fluye a través de delgadas ranuras del fondo de pipas de alimentación horizon- tales y forma una película delgada. El paso a través del recipiente es muy rápido, d- 0.3 a 0.25 s, y la leche esterilizada se colecta en el fondo del recipiente en forma de c- no y que está enfriado por aire.

Existen otros sistemas para la esterilización de la leche. El método de Alfa-Lava- calienta la leche por medio de una manga de plástico que se mueve en agua caliente. Esta misma manga se corta y se sella con calor para formar paquetes estériles. El pro- ceso Cherry-Burrel No-Bac inyecta vapor directamente en la leche líquida.

FERMENTACIÓN. Mientras que la mayoría de los métodos para conservar y procesa- alimentos han sido diseñados para destruir microorganismos, es importante recorda- que no todos los microorganismos son causantes de deterioro. Los seres humanos ha- utilizado la acción de muchos microorganismos y levaduras por miles de años para ha- cer vino, cocer pan, producir queso y salar alimentos, aun cuando la mayoría de los agentes que realizan este tipo de trabajos no se conocían en ese tiempo. Es importante diferenciar los términos fermentación y putrefacción. La fermentación es la descomposición de carbohidratos, mientras que la putrefacción implica la acción de microorganismos en proteínas. La fermentación comúnmente produce dióxido de carbono, pero no produce olor a podrido, mientras que la putrefacción produce productos derivados de proteínas que contienen azufre y sulfuro de hidrógeno. Las industrias de la fermentación se estudian en el capítulo 31 y sus productos son vinagre, vino, cerveza y otras bebidas alcohólicas.

IRRADIACIÓN.[10] Los efectos de la radiación, especialmente de los rayos gamma, dirigida hacia varias formas de vida, varían según la complejidad del ser vivo. Dosis de varios joules por kilogramo (varios cientos de rads) son letales para los seres humanos; se requieren hasta varios cientos de joules por kilogramo (10^4 rads) para eliminar la mayoría de los insectos. En general, mientras más complejo sea un microorganismo más sensible será a la radiación. La figura 25.4 muestra la sensibilidad a la radiación de organismos diferentes. Sin embargo, se ha demostrado que la radiación se puede emplear para conservar alimentos, especialmente proteínicos como la carne, sin causar una indeseable desnaturalización de proteínas o una alteración apreciable del sabor, y sin dejar radiactividad residual en los alimentos. Con dosis bajas de radiación

[9] The Competition Heats Up for Fluid Sterilization, *Chem. Week* **129** (16) 37 (1981).

[10] Food Irradiation, *Food Eng.* **54** (4) 71 (1982); Karel, Fennema, and Lund, op. cit., chap. 4; Desrosier and Desrosier, op. cit., chap. 13; Paparella, Update on Food Irradiation, *Food Technol./Manag.* **105** (7) 62 (1982).

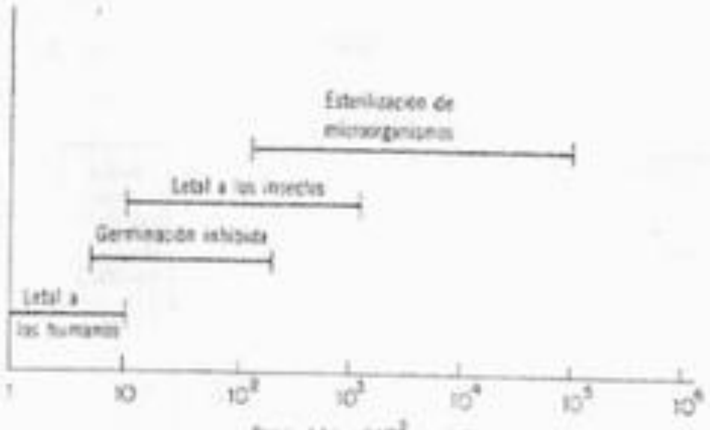


Fig. 25.4. Comparación de sensibilidad a la radiación de diferentes organismos. *(Karel, Fennema, and Lind. Principles of Food Science, Part II. Marcel Dekker, 1975.)*

existe menos pérdida de vitaminas en todos los alimentos que la que se puede observar en el enlatado, congelado o secado.

La irradiación se ha aprobado en todo el mundo como un método seguro y aceptable para conservar los alimentos, que van desde carne, fruta fresca y vegetales, hasta alimentos secos como harina y especias. Se ha estimado que cerca de una tercera parte de los recursos alimenticios mundiales se destruyen anualmente por ataque de microorganismos e insectos. La irradiación puede ayudar a prevenir parte de esta pérdida. La recomendación realizada por el Comité de Expertos Asociados en Irradiación Alimenticia (JECFI, por sus siglas en inglés) constituido por miembros de la Organización de Agricultura y Alimentación (FAO) y la Organización Mundial de la Salud (WHO) de las Naciones Unidas y la Comisión Internacional de Energía Atómica, es que todas las principales categorías de alimentos se pueden tratar en forma segura si la dosis no excede 10^4 joules por kilogramo (10^6 rads); la FDA de Estados Unidos tiene en mente adoptar esta norma también. Se tiene gran interés en irradiar fruta fresca y vegetales para matar la mosca del Mediterráneo, para prevenir que papas y otras raíces germinen durante su almacenamiento y para eliminar el uso de nitritos en carne procesada.

EMPAQUE. El propósito de empacar los alimentos es hacer factible su embarque y almacenamiento lejos de su lugar de producción, prevenir su deterioro durante el almacenamiento causado por insectos, musgos, levaduras, microorganismos y enzimas. En muchos casos el recipiente se llena antes de que se procesen los alimentos; tal es el caso de las latas de metal rígido, de los recipientes de vidrio y de las bolsas de plástico. Estos recipientes se sellan para que no puedan introducirse contaminantes del exterior que causen deterioros en los alimentos.

Para el empaque de los alimentos secos como cereales, harinas, frutas secas y varias mezclas preparadas, para hacer pasteles y bizcochos por ejemplo, se emplean cajas de cartón, que por lo general tienen separadores de papel recubierto de plástico o encerado. El empaque normal para grandes cantidades de harina son sacos hechos de tela finamente entretejida o de papel recubierto.

Realizar la esterilización de los alimentos antes de que se coloquen en sus recipientes ha propiciado el desarrollo de empaques asépticos.[11] En noviembre de 1981 se presentaron cinco nuevos sistemas en la exposición de alimentos y lácteos en Atlanta. Las ventajas de los procesamientos y empaques asépticos es que presentan una duración mayor en los anaqueles y la capacidad de almacenar alimentos susceptibles al deterioro, como leche, sin refrigeración. Los empaques hechos de cartón rectangular rígido se esterilizan por el uso de peróxido de hidrógeno y calor. En un proceso se ha utilizado luz ultravioleta además de la esterilización por peróxido. Estos empaques requieren de un equipo especial para formarse y llenarse, que también debe mantenerse estéril.

En otro proceso presentado en la exposición se utiliza un recipiente de plástico que se fabrica de una hoja de plástico de varias capas (Fig. 25.5). Durante su fabricación en una cámara estéril la capa interior de la hoja se desprende y deja una superficie estéril que estará en contacto con los alimentos. No se requieren sustancias químicas para esterilizar ya que la hoja de plástico fue esterilizada con calor durante su manufactura.

SUBPRODUCTOS DE LOS ALIMENTOS

Piel

HISTORIA. La piel es uno de los artículos más antiguos que se conocen. Los primeros objetos de piel se hicieron cuando se trataban las pieles con extractos vegetales para hacerlos resistentes al clima. El artes de la manufactura de la piel antecede por siglos

[11] Aseptic Packaging Fever, *Food Eng.* **54** (1) 59 (1982); Hannigan, Aseptic Package Report, *Food Eng.* **54** (2) 53 (1982).

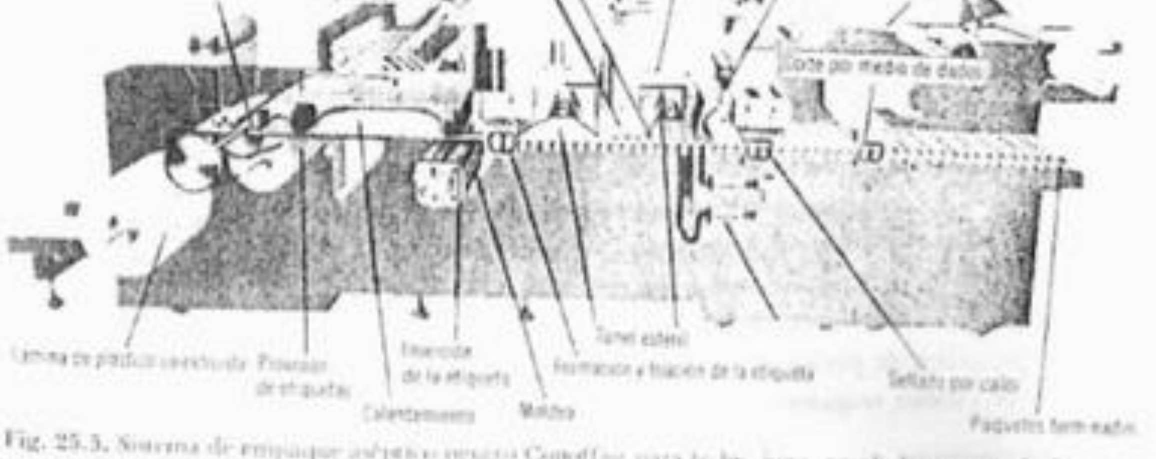


Fig. 25.5. Sistema de empaque aséptico nuevo Conoffast para leche, jugo, ensaladas, purés de frutas o vegetales y sopas. (Continental Can Co., U.S.A.)

cualquier conocimiento científico de los principios químicos que se aplican para ello. Probablemente el mayor avance único en la industria de la piel fue la aplicación práctica del proceso de curtido por cromo, inventado en 1893. Más del 90% de la producción mundial de pieles es curtida en cromo.

USOS Y ECONOMÍA. En 1977 había 465 plantas fabricantes de productos de piel en Estados Unidos. La mitad de la producción se utilizó para zapatos y el resto para prendas de vestir, guantes, bolsas de mano, cinturones, etc. En 1981 la producción de pieles tuvo un valor de 2 180 × 10^6 dólares y la industria empleó a 20 300 trabajadores. Los productos recubiertos y hechos de piel artificial han provocado grandes desajustes en los mercados tradicionales. Más del 70% de las suelas para zapatos ahora son sintéticas. Por ejemplo, las suelas de hule sintético y de una resina con alto contenido de estireno-butadieno, han sobrepasado a la piel por un amplio margen y por un descenso de costos. El charol se ha reemplazado en gran medida por el plástico de vinilo, altamente superior. El hecho de que el plástico se pueda producir en grandes hojas elimina desperdicio al cortar y conduce por sí mismo a la automatización. Una piel sintética porosa llamada Corfam se presentó en 1963. Fue un éxito técnico, pero no comercial, y ya no se fabrica en Estados Unidos. Gran variedad de compuestos de plástico continúan ofreciendo competencia a la piel, pero son incapaces de desplazarla por su calidad o en aplicaciones rudas, como en el uso de zapatos de trabajo y botas.

La industria de la piel consume gran cantidad de energía y se clasifica junto con otras industrias demandantes de energía, como la de aluminio, papel, acero, cemento y petróleo. Más del 40% de la energía utilizada en su preparación se emplea para el secado, 37% en acabados y 13% en lustrado y curtido.[12]

MANUFACTURA.[13] La figura 25.6 muestra los pasos necesarios para la manufactura de la piel. Se muestran las operaciones de curtido vegetal y por cromo.

En el proceso de curtido por cromo el baño de decapaje consiste en una mezcla de sales y ácido sulfúrico. Después del decapaje, las pieles se sumergen en una solución de dicromato de sodio y se tratan con tiosulfato de sodio en el tambor de reducción. Después del tambor de reducción se trata en tambores de sedimentación con bórax para fijar la sal de cromo en las fibras. Un lavado termina el proceso de curtido.

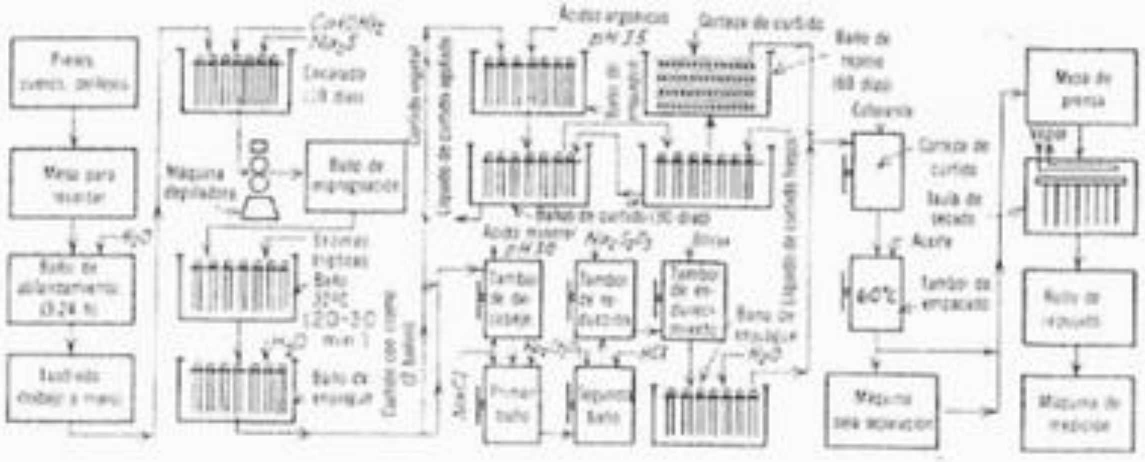
El curtido vegetal utiliza taninos (glucósidos complejos de catecoles y pirogaloles) que se obtienen de extractos de la corteza de quebracho, eucalipto, castaño y otros árboles. Estos taninos reaccionan con las fibras de colágeno de las pieles; el pH se regula por el uso de ácido sulfúrico. La proteína de la piel absorbe grandes cantidades de taninos y el material absorbido llena los hoyos y endurece la piel.

Los agentes de curtidos sintéticos o *sintanos* son productos de condensación de fenoles sulfonados (u homólogos mayores) y formaldehído, los cuales se usan bastante en la industria de la piel. Los sintanos se pueden clasificar por su uso como taninos auxiliares, complementarios o de reemplazo.

La preparación de pieles por curtido vegetal requiere de 2 a 4 meses, mientras que el curtido por cromo requiere solamente de 1 a 3 semanas.

[12]ECT, 3d ed., vol. 14, 1981, p. 220.

[13]Para un estudio completo, véase CPI 4, Cap. 25.



Para producir 125 kg de piel por curtido vegetal u 80 kg por curtido con cromo, se requieren los siguientes materiales y servicios:

Cueros	100 kg	Aceite: Suelas	2 kg
Cal	10 kg	Cinturones	8 kg
Na_2S	2 kg	Aparejos	20 kg
Agua	1 665 L	Electricidad	8 MJ
Colorantes	11 kg	Mano de obra directa	4.4 horas-hombre

Además, el siguiente material se requiere para curtido vegetal:

Ácido láctico	1.2 kg	Corteza de curtido	20 kg	Agua	1 457 L

Para curtido con cromo se requiere el siguiente material:

HCl (30%)	25 kg	$Na_2S_2O_3$	15 kg
NaCl	20 kg	Bórax	2 kg
$Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$	5 kg	Agua	5 530 L

Fig. 25.6. Manufactura de la piel.

Gelatina

La gelatina[14] es una sustancia proteínica coloidal de origen orgánico nitrogenado, cuyo valor principal depende de sus poderes de adhesión, protección y coagulación. Una solución acuosa de gelatina de alto grado a una concentración de sólo 1% en peso, forma una jalea al enfriarse. Si acaso, existe una ligera relación química o física entre la gelatina y otros materiales que llevan este nombre, como la gelatina de explosión formada al mezclar algodón de colodión con nitroglicerina, o gelatina japonesa, también llamada agar-agar, una sustancia mucilaginosa extraída de las algas marinas. La gelatina animal se obtiene por la hidrólisis de colágeno, fibras blancas de tejidos conectivos del cuerpo animal, particularmente de la piel (corium), hueso (oseína) y, tendones.

USOS Y ECONOMÍA. La industria reconoce dos tipos diferentes de gelatina, los tipos A y B. El tipo A proviene de un proceso ácido y el tipo B de un proceso con cal. La gelati-

[14]ECT, 3d ed., vol. 11, 1980, p. 711; Ward and Courts (ed.), *The Science and Technology of Gelatin*, Academic, New York, 1977; *McGraw-Hill Encyclopedia of Science and Technology*, vol. 1, McGraw-Hill, New York, 1982, p. 114.

na para usos alimenticios se produce en casi 19 000 t al año,[15] la mayor parte de tipo A. Más del 55% de toda la gelatina de tipo A producida se emplea como alimento. Otros usos de gelatina son para cápsulas farmacéuticas, como emulsificante (7 800 t al año) y para películas fotográficas (7 000 t al año).[16]

PRODUCCIÓN. La gelatina tipo A se hace de pieles que primero se lavan, y después se sumergen de 10 a 30 h en HCL, H_3PO_4 o H_2SO_4 a un pH de 1.0 a 3.0. Después de la inmersión las pieles se lavan, el pH se ajusta de 3.5 a 4.0 y se extraen con agua caliente. Se emplean de cuatro a cinco tanques de extracción y el agua extractiva se torna más caliente en cada tanque subsiguiente. La primera extracción es entre 55 y 65°C y la última entre 95 y 100°C; cada extracción requiere de 4 a 5 h. Al completarse la última extracción el líquido se desengrasa, filtra, deioniza y luego se concentra en dos etapas por medio de una concentración al vacío continua para llegar a un 30 o 40% de sólidos. La solución concentrada se congela, se corta en "tallarines" y se seca por abajo de 60°C en una banda de movimiento continuo. El material seco se muele y se mezcla con otras gelatinas para producir las especificaciones deseadas.

La gelatina de tipo B se fabrica de huesos y algunas veces de pieles y cueros como se muestra en la figura 25.6. Los huesos desgrasados se desmineralizan con HCl de 4 a 7% por periodo de 1 a 2 semanas. Después del lavado, los huesos se agitan diariamente de 3 a 16 semanas en una pasta de cal dentro de tanques o fosas. Cuando el tratamiento por cal se completa, la mezcla se lava de 15 a 30 h, se acidifica a un pH de 5 a 7 con HCl, H_3PO_4, H_2SO^4 o $HC_2H_3O_2$, se extrae y concentra como la gelatina de tipo A. Véase la figura 25.7.

[15] t = 1000 kg.

[16] Getting New Markets to Gel for an Old, Old Product, *Chem. Week* **128** (8) 46 (1981).

Para producir 1 t de gelatina, 1.67 t de $Ca_3(PO_4)_2$ y 0.08 t de grasa, se requieren los siguientes materiales y servicios:

Huesos	3.03 t	Vapor	200 kg
Ácido clorhídrico	1.14 t	Electricidad	218 MJ
Cal	0.76 t	Mano de obra directa	7 horas-hombre

Fig. 25.7. Diagrama de flujo para la manufactura de cola y gelatina. NOTA: La manufactura de cola y gelatina difiere mucho en que para la cola se requieren materias primas de menor calidad y mayores temperaturas de extracción. La cola se hidroliza en forma más completa que la gelatina. Además de los huesos se pueden emplear pieles, cueros, tiras de cuero, nervios, tendones, cartílagos de pescado, etc., en cuyo caso, después de lavarse, se introducen en X.

La mayor parte del equipo empleado en estos procesos debe ser de acero inoxdable, aunque los tanques de cal pueden ser de concreto o madera. La producción d gelatina comestible debe cumplir con las especificaciones de la FDA (Food and Dru Administration) y la producción de la gelatina fotográfica es mucho más complicad que la de las otras; por esta razón el precio de la gelatina fotográfica casi duplica al d la variedad comestible. Todos los ingredientes que se emplean deben ser muy puros las especificaciones para el producto final son muy estrictas.

Adhesivos

Hoy en día, existen cientos de preparaciones adhesivas[17] en el mercado proporcionada por cientos de formulaciones disponibles que son capaces de mantener varios tipos de materiales juntos por medio de la adhesión de sus superficies. Aunque los componentes básicos de los productos se pueden obtener con facilidad, sus combinaciones específicas no se dan a conocer al público. Muchas composiciones están protegidas por patentes. En 1980 los embarques de adhesivos se valuaron en casi 2 000 × 10^6 dólares.[18] Los adhesivos modernos se pueden clasificar de una o varias formas; por ejemplo, por su uso en la unión de varios tipos de materiales, como los adhesivos estructurales, o por su composición, basada en el ingrediente principal, como resinas termoplásticas. Ya que el término adhesivos, un tanto generalizado, abarca a varios tipos, éstos se estudian según su composición.

HISTORIA. La cola de origen animal es el tipo más antiguo de adhesivo, y se ha conocido desde hace 3 300 años por lo menos. Comenzó a fabricarse en Estados Unidos en 1808 y ha sido un importante artículo de comercio por más de 150 años, aunque la aplicación práctica en los amplios campos industriales tuvo que aguardar a la química de coloides y proteínas y al desarrollo de métodos de pruebas estándar. Los adhesivos de caseína y almidón comenzaron a tener importancia comercial hace más de una generación, y el adhesivo de proteína de soya en los últimos 50 años; los adhesivos sintéticos de resinas se desarrollaron después de 1940.

COLAS DE ORIGEN ANIMAL. La producción de cola es casi idéntica a la manufactura de gelatina (Figs. 25.7 y 25.8). El procedimiento consiste en moler y cortar huesos y pellejos en pequeños trozos, desengrasar material al percolar un disolvente de grasas a través de él, encalar e hinchar, lavar, realizar varias extracciones con agua caliente, filtrar las soluciones, evaporar, congelar y secar las barras de jalea en un túnel. Al secarse, se forman hojuelas con las barras de cola o se muelen, se mezclan, se clasifican y se empacan en barriles o en bolsas.

OTROS ADHESIVOS PROTEÍNICOS. Las colas que tienen su origen en pescado son colas líquidas hechas a partir de materiales de desecho de bacalao, merluza, abadejo y otros

[17] *Skeist Handbook of Adhesives*, 2d ed., Van Nostrand Reinhold, New York, 1977.

[18] Storck, Adhesives Use to Continue Modest Climb, *Chem. Eng. News* **59** (5) 8 (1981).

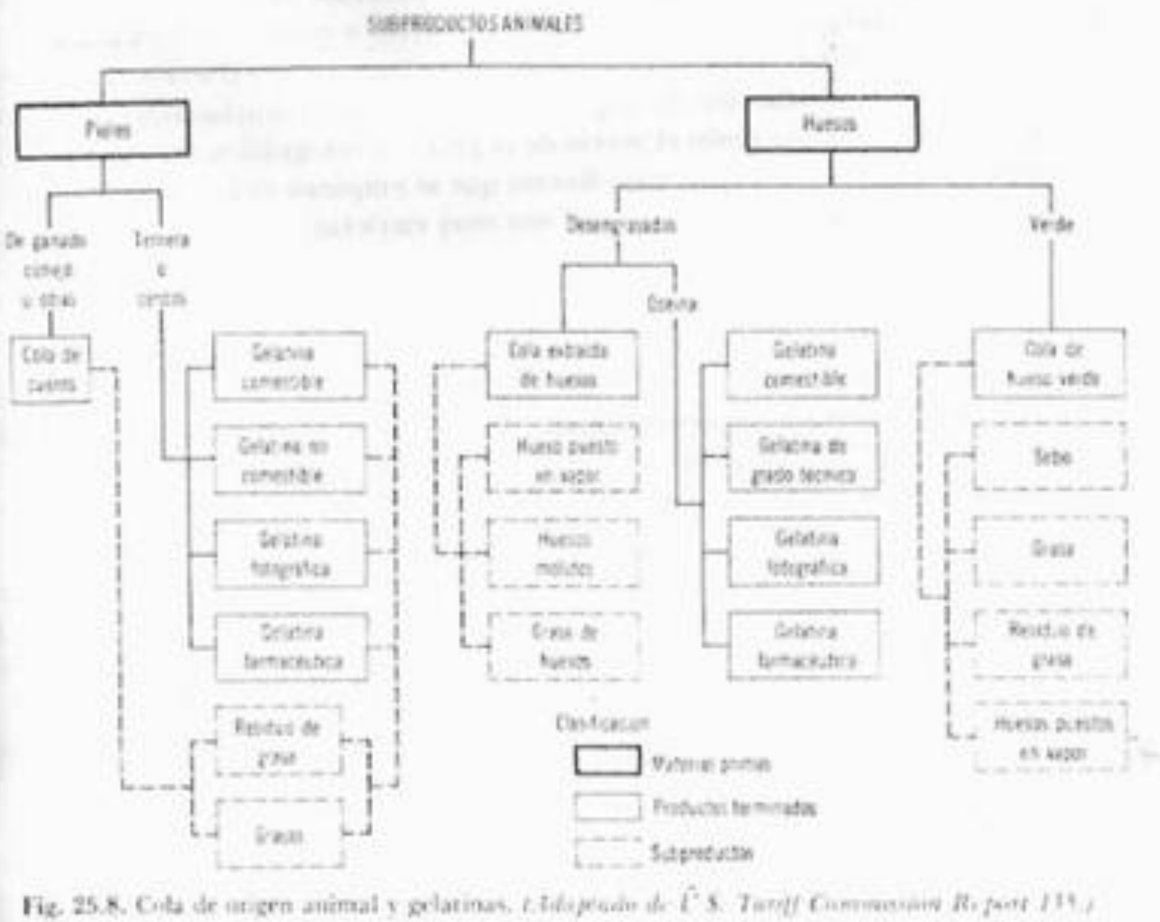


Fig. 25.8. Cola de origen animal y gelatinas. (*Adaptado de U.S. Tariff Commission Report 135.*)

peces similares, y prácticamente tienen las mismas aplicaciones de otras colas de origen animal. La caseína, una proteína derivada de la leche, es la base para otra gran clase de adhesivos y se puede hacer repelente y no repelente al agua. Los adhesivos de caseína se emplean ampliamente en la industria de la madera y en la manufactura de tarros, artículos de paja y recipientes para helados y nieves. Los adhesivos de proteína de soya, similares en propiedades a los adhesivos de caseína, son menos costosos pero no son tan eficaces. En general, los dos se emplean en combinación, particularmente en el campo del chapeado, lo que permite una reducción en los costos de la cola. Los adhesivos de albúmina, a partir de hueso y sangre, tienen usos especializados donde no es muy importante una baja fuerza de película, pero sí lo es la resistencia al agua. La fijación de cojinetes de corcho a las tapas de botellas es una de estas aplicaciones. La zeína, una proteína del maíz, se emplea poco como adhesivo, principalmente en combinación con otras bases. Los hidratos de proteína de cacahuate son adecuados para hacer cinta engomada y colas flexibles para cajas y para libros.

ADHESIVOS DE ALMIDÓN. Los adhesivos de almidón o colas tuvieron por primera vez una aplicación a escala industrial aproximadamente en 1910. Los principales tipos disponibles en el mercado actual se hacen de almidón de maíz, harina de tapioca, harina de trigo y almidón de papa. Los adhesivos de almidón se pueden aplicar en frío y no tienen los olores característicos indeseables de algunas colas de origen animal. Ésta es una de sus principales ventajas sobre las colas de origen animal, aunque la mayor

parte de ellas tiene la desventaja de tener menos fuerza y menos resistencia al agua qu las colas de origen animal. Los adhesivos de almidón son menos costosos que los de re sina sintética. El almidón puro se emplea ampliamente como adhesivo para el chapea do, madera terciada, cartón corrugado y tablas laminadas donde la resistencia al agu no es importante. Incorporado con 5 a 15% de resinas, como urea-formaldehído, s utiliza para cartones donde la resistencia al agua es importante. Mediante reaccione enzimáticas el almidón sirve de base para muchos adhesivos líquidos. El almidón pur es la materia prima para la hidratación de dextrinas y gomas británicas; éstas son cola modificadas para vidrio, metal y madera, cartón, tablas laminadas y colas de relleno La dextrina de tapioca es el adhesivo utilizado para estampillas postales.

Los almidones puros se preparan a partir de granos o raíces (Cap. 30). Las dextri nas se forman al calentar un almidón seco con ácido diluido, lo que provoca una hidratación parcial. Las gomas británicas se producen a partir del calentamiento d almidón puro con pequeñas cantidades de catalizadores; éstas son más gomosas adhesivas que las dextrinas. En la manufactura de adhesivos de almidón, las dextri nas, gomas británicas o almidones se emplean rara vez por separado. Muchos produc tos químicos se pueden incorporar en la forma indicada. El bórax aumenta la viscosi dad, gomosidad, velocidad de pegado y de producción.

ADHESIVOS DE RESINAS SINTÉTICAS. Los adhesivos de resinas sintéticas se emplea donde se requieren condiciones de resistencia al agua u otras condiciones especiales. S pueden clasificar como sistemas con base en disolventes, acuosos, sólidos y líquidos no volátiles, mezclas calientes, polvos, sistemas curados por radiación, sistemas de do partes y sistemas reactivos. Los sistemas con base en agua, basados en resinas naturale y sintéticas, representan más de dos terceras partes de la demanda de adhesivos. Otra clasificación toma como base el método de colocación: liberación de disolvente mezcla caliente y sensible a la presión.[19]

Los adhesivos sintéticos son de dos tipos químicos: aquellos que simplemente son adhesivos y los que forman enlaces de unión, primarios, con los materiales que s unen. Una clasificación los divide en adhesivos termoendurecidos rígidos, termoendu recidos de hule, termoplásticos, de mezclas de copolímeros y polímeros e inorgánicos La aplicación por evaporación de disolventes volátiles (excepto agua) está disminuyend por los problemas de contaminación del aire.[20] Las aplicaciones de mezclas en calient están en aumento. Algunas composiciones requieren la mezcla de dos soluciones es tables para la activación. Otras se activan por el oxígeno o la humedad del aire. E desprendimiento de una cinta cubierta especialmente, activa otras. Se emplean algu nas cintas activadas por medio de presión.

Los adhesivos termoendurecidos rígidos incluyen epóxicos, silicones, poliésteres cianoacrilatos (de muy rápido endurecimiento[21]), y los fenólicos, urea-formaldehído de resorcinol-formaldehído. Su resistencia química y al calor generalmente es buena algunos tienen excelente resistencia al agua.

[19]Ellerhorst, Industrial Adhesive Market, *Adhes. Age* **25** (1) 43 (1982); Wake, *Adhesio and the Formulation of Adhesives*, Appl. Sci. Publ., London, 1976; Skeist, op. cit.

[20]Packagers Bend to New Solvent Rules, *Chem. Week* **127** (1) 29 (1980).

[21]Millet, Cyanoacrylates, *Adhes. Age* **24** (10) 27 (1981).

Termoendurecidos de hule. Se emplean hules de silicones, uretano, butilo y polisulfuro. Muchos de ellos se emplean como selladores, esto es por medio de la unión de materiales para aislamiento del clima o gases, pero la fuerza de unión no es muy importante. La resistencia al agua, luz solar y vibraciones por largos periodos es esencial.

Termoplásticos. Incluyen los vinílicos, poliestirenos, acrilatos, poliamidas, adhesivos basados en hule, colofonia, colas de origen animal y colas de almidón y a dextrinas. La mayoría de las colas para mezcla en caliente que no requieren disolventes pertenece a este grupo.

ADHESIVOS DIVERSOS. *Los adhesivos inorgánicos* incluyen vidrios y cerámicas para aplicaciones a alta temperatura y silicato de sodio que se emplea para la manufactura de cajas corrugadas.

Otros adhesivos comprenden asfalto, azufre, goma laca, gomas naturales, mucílagos diversos y gran cantidad de ésteres de celulosa disueltos en disolventes volátiles; éstos se utilizan mucho en la casa y en la oficina; no existe un adhesivo general. Muchos tipos de elementos para uniones industriales se están reemplazando con adhesivos, logrando beneficios económicos. Los aviones y automóviles modernos y aun las naves espaciales emplean adhesivos en su ensamblado, y así ahorran dinero y reducen peso.

EQUIPO DE PROCESAMIENTO DE ALIMENTOS

DISEÑO SANITARIO Y MATERIALES DE CONSTRUCCIÓN. El quipo de procesamiento de alimentos es similar al equipo de otro tipo de procesos. Los sólidos, líquidos y sus combinaciones se deben manejar sin deterioro del producto o daño al equipo. Las condiciones sanitarias son una consideración necesaria que se debe tomar en cuenta además de la operación unitaria normal. Las propiedades químicas y biológicas por lo común tienen un papel más importante en el diseño de equipo para la industria alimenticia que las propiedades mecánicas. Además de los problemas asociados con los materiales resistentes a la corrosión, se deben considerar el carácter y toxicidad de los productos corrosivos. También se debe mantener una buena apariencia. El pH de los productos líquidos es el principal factor en la selección de materiales. Los productos que contienen vinagre y sal se encuentran entre los materiales más corrosivos. Los alimentos más ácidos que se procesan con frecuencia son el jugo de arándano, el jugo de limón, los pepinos dulces y la salsa de afandano; todos ellos tienen un pH menor a 3.0. Pocos alimentos son alcalinos; generalmente se encuentran por abajo de un pH de 8.0. La carne de cangrejo tiene un pH de 6.8 y algunas preparaciones de pollo, 6.5. Tiempo, temperatura, pH, aspereza de los productos, velocidad de flujo y condiciones de la superficie (suavidad y uso previo) afectan la velocidad a la cual el equipo se deteriora por el material que contenga.

El acero inoxidable es ampliamente usado y debe su resistencia a la corrosión a una capa de oxidación pasiva sobre su superficie. Por lo general, el tipo 316[22] se emplea para alimentos ácidos. También han empleado vidrio y materiales recubiertos de vidrio, plástico y aluminio para equipo de procesamiento de alimentos. El uso de cobre, cobre estañado y zinc es casi obsoleto.

[22]Véase manual de Perry, 5a. edición, pág. 23-15 en sistemas de acero.

Tres asociaciones, la International Association of Milk, Food and Environmental Sanitarians; y la Food and Industry Supply Association, y la Dairy Industry, se conocen como Triple A y tienen una serie de normas para el diseño de equipo que asegure condiciones sanitarias. Algunas de las características especiales son:

1. En general, el material debe ser de acero inoxidable 18-8, con un contenido de carbón de no más del 0.12%, o de un material semejante resistente a la corrosión.
2. El calibre del metal debe ser suficiente para diferentes aplicaciones.
3. La superficie del producto fabricado de hojas deben tener un acabado número 4 o equivalente.[23]
4. Se deben evitar las esquinas cuadradas. Con frecuencia se especifican los radios mínimos, por ejemplo, un tanque de almacenamiento debe tener esquinas interiores de 6.4 mm para uniones permanentes.
5. Ningún tipo de rosca debe estar en contacto con los alimentos. Se deben emplear roscas Acme.
6. Las superficies deben ser inclinadas para proporcionar un drenaje adecuado.
7. Los diseños deben permitir que las partes se puedan intercambiar.

Los halógenos causan picaduras en el acero inoxidable, especialmente el cloro libre disuelto en pequeñas gotas de agua sobre la superficie. La exposición al cloro, bromo o yodo empleados para esterilizar se debe limitar a 20 o 30 minutos y a temperaturas abajo de 30°C. Una mejor solución es emplear equipo de vidrio, recubierto de vidrio o recubierto de plástico para este servicio.

LIMPIEZA. La limpieza manual implica una faena laboriosa bajo condiciones de trabajo poco satisfactorias y emplea hasta un 50% de las horas-hombre destinadas a una planta. La limpieza *in situ* ha eliminado este problema y es de gran importancia. Las normas de la Triple A para limpieza *in situ* son:

1. Se deben emplear soluciones ácidas o alcalinas apropiadas para el producto y la superficie del equipo.
2. Se debe dar un tiempo de exposición de 10 a 60 minutos para eliminar sustancias sin dañar el metal.
3. Se debe utilizar una velocidad de flujo de 1.5 m/s (1 a 3 m/s).
4. Se debe mantener una inclinación de la superficie y tubería para el drenaje (5 a 10 mm/m).
5. Se deben evitar terminales muertas para flujos.
6. Se deben usar conexiones y uniones que sean de fácil limpieza (uniones soldadas, uniones con abrazaderas, empaques adecuados).

El acero inoxidable es considerablemente resistente a la corrosión pero en contacto con otros metales se pueden formar celdas electrolíticas que aceleren el deterioro.

[23]Los acabados de superficies se gradúan del No. 1 al No. 8, siendo el número 8 el que presenta mayor grado de pulimento. En la práctica, los acabados por arriba de 4 generalmente se reducen espontáneamente a 4.

Los empaques de grafito en bombas con frecuencia son una fuente de corrosión electrolítica pasada por alto. Pequeños depósitos de material estancado, alguna grieta donde se deposite el material y una limpieza incompleta pueden ocasionar la formación de manchas que ataquen el acero. El acero no se debe unir directamente a otros metales.

El material adherido a la superficie de acero inoxidable se debe eliminar con un material menos abrasivo que pueda hacer este trabajo. Normalmente se puede usar un abrasivo suave o una fibra de acero para una limpieza más agresiva. No se deben emplear fibras de un material diferente, porque las partículas de metal que se adhieren a la superficie pueden ser focos de corrosión. Después de la limpieza, la superficie se debe lavar con agua caliente y dejarse secar. La sanitización (con frecuencia llamada incorrectamente esterilización) se debe hacer con una solución de 200 ppm de cloro 30 minutos antes de su empleo y no inmediatamente después de la limpieza. Este procedimiento se sigue para evitar la corrosión.

CONTROLES. La industria alimenticia es una operación que requiere gran cantidad de mano de obra y los costos que ocasiona son cada vez mayores por lo que los avances en los procesos son casi una necesidad. Los procesos continuos están reemplazando a las operaciones por lote en un número de plantas cada vez mayor, lo que ocasiona la disminución de costos de producción y aumenta la uniformidad. Con este perfeccionamiento también ha aumentado la necesidad de controles automáticos. Los controles por computadora y los microprocesadores aún no se utilizan en toda su extensión pero se espera que sean cada vez más importantes.[24] Se han utilizado con éxito en plantas de procesamiento de azúcar, mayonesa, queso y alimento para mascotas, entre otras. En las plantas de mayonesa, un control exacto permite una producción continua y su alimentación a la línea de empaque sin tener problemas con la emulsión. Las plantas de queso utilizan una computadora de control de proceso para observar y regular el proceso completo; esto conduce a un control total en la grasa de mantequilla para obtener mejores rendimientos, costos de cultivos reducidos y una cuenta de inventarios completa. El control de calidad se mejora en gran medida por medio del control con computadoras.

REFERENCIAS SELECTAS

Adhesives 1979-80. *Desk Top Data Book*, Cordura Publications, 1979.

Considine, D. M. and G. D. Considine (eds.): *Foods and Food Production Encyclopedia*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1982.

Desrosier, N. W. and J. N. Desrosier: *The Technology of Food Preservation*, 4th ed., Avi, Westport, Conn., 1977.

Fennema, O. R. (ed.): *Principles of Food Science*, part II, *Physical Principles of Food Preservation*, Marcel Dekker, New York, 1975.

Flick, E. W.: *Handbook of Adhesive Raw Materials*, Noyes, Park Ridge, N.J., 1982.

Fluck, R. C.: *Food Industry and Trade-Energy Conservation*, Avi, Westport, Conn., 1980.

Greig, W. S.: *The Economics of Food Processing*, Avi, Westport, Conn., 1971.

Hall, C. W. et al.: *Encyclopedia of Food Engineering*, Avi, Westport, Conn., 1971.

Heldman, D. R. and R. P. Singh: *Food Process Engineering*, Avi, Westport, Conn., 1981.

[24] New Incentives for Automatic Control, *Food Eng.* 54 (2) 77 (1982), The Microprocessor Marches On, *Food Eng.* 54 (4) 119 (1982).

Capítulo 26

Industria agroquímica

Este capítulo trata sobre el uso de productos químicos para mejorar la producción c cosechas, tanto en calidad como en cantidad y para controlar formas de vida vegetal animal que sean dañinas o desventajosas para los humanos, animales y cosechas; e menor grado, para actuar como suplementos alimenticios o aditivos. La fabricació de elementos químicos empleados en el campo como fertilizantes, pesticidas (véas Tabla 26.1) y suplementos alimenticios, al combinarse con la manufactura de equip y maquinaria agrícolas, y el procesamiento y distribución de alimentos y fibras, es u negocio mucho más redituable que la suma de todas las granjas en Estados Unido Desde este punto de vista, la agricultura comprende entre 10 y 20% de la econom de Estados Unidos.

Hace 150 años, una familia típica de granjeros era relativamente autosuficiente producía sus propios alimentos, combustibles, animales, fertilizantes, herramienta habitaciones y la mayor parte de su ropa. Las granjas redituaban pequeñas ganancia Hoy en día, la agricultura de subsistencia se ha reemplazado por operaciones come ciales. Un solo granjero estadounidense ahora suministra suficientes productos par alimentar a 50 personas. Ahora alrededor del 7% de la población son granjeros pr ductores, en comparación del 85% de sólo 75 años atrás. El granjero moderno por general siembra una sola cosecha o cría un solo tipo de animales, logrando una oper ción altamente comercial. Los productos químicos para la agricultura (agroquímicos son una de sus más importantes herramientas. La revolución mecánica en el camp comenzó en el siglo XIX, y la producción se incrementó cuando las áreas empleada para mantener animales de granjas se pudieron transformar para otros propósitos. La máquinas hicieron posible arar cien veces más por día que el promedio cuando no s empleaba la mecanización. La investigación orientada a mejorar los métodos emplead en la agricultura se promovió intensamente al establecerse universidades en terren contratados por el gobierno y por grupos para el perfeccionamiento de la agricultur Estos establecimientos aportaron nuevas ideas al granjero en una forma muy rápid capacitándolo para aumentar su producción a mayor velocidad como resultado de in novaciones tales como arado en curvas de nivel, rotación científica de cultivos, alto niveles en el uso de fertilizantes y, más recientemente, el uso adecuado de pesticida El uso de pesticidas se encuentra en constante aumento, en particular de herbicida como se muestra en la figura 26.1. Entre 1940 y 1960, la producción agrícola aument 54%, aunque el área cultivada en realidad descendió. Los últimos 20 años han produ cido ganancias por lo menos de esa magnitud. Sin embargo, el efecto de los producto químicos en el medio se ha vuelto un asunto de importancia para la industria y la granjas en la década de 1980.

Tabla 26.1 Producción y ventas de pesticidas orgánicos*

	Unidad × 10⁶	1970	1975	1977	1978	1979
Producción total	kg	471	728	630	644	649
Herbicidas	kg	184	358	306	302	290
Insecticidas	kg	223	300	259	275	280
Fungicidas	kg	64	70	65	67	70
Valor de producción	$	1058	2900	3116	3342	3685
Ventas, total	kg	454	599	574	591	622
Valor de ventas†	$	870	2359	2808	3041	3631

* Calculados a partir de los datos del *Statistical Abstract of the United States*, 1981.

† Valor unitario del fabricante multiplicado por la producción.

PESTICIDAS[1]

Los insectos se clasifican en más especies (ya se han descrito cerca de un millón) que cualquier otra forma de vida animal y es una de las formas de vida más difíciles de destruir. Alrededor de 1% de las especies presentan peligro para los humanos y animales, y Estados Unidos alberga 600 especies dañinas. Los seres humanos y las plagas libran una continua batalla por su alimentación y abrigo: solamente los insectos perjudican alrededor de 10% de los cultivos en Estados Unidos y cerca del 14% en todo el

[1]Johnson, Pesticides 72, Parts I and II, *Chem. Week* **110** (25) 54 (1971); **111** (4) 18 (1972).

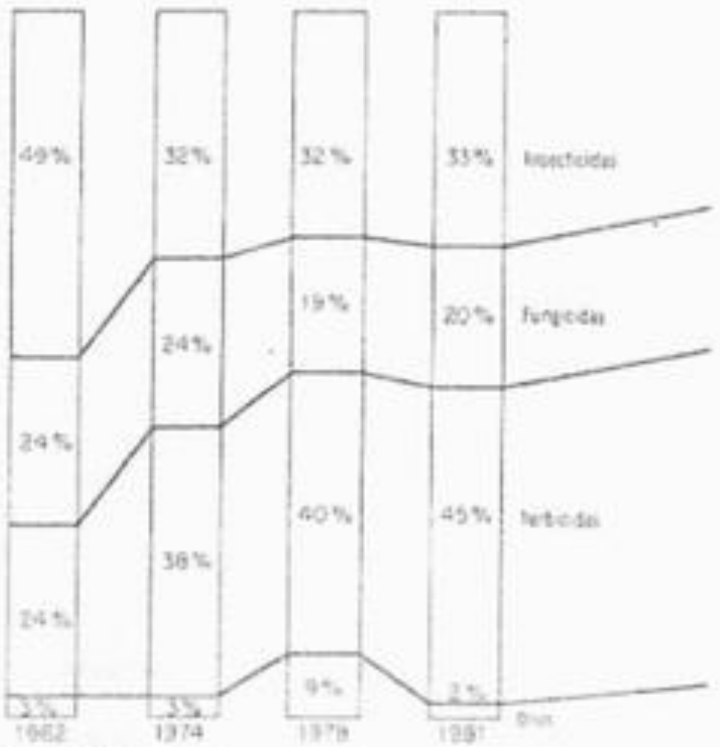


Fig. 26.1. Tendencias en el uso de pesticidas.

mundo.[2] Varias enfermedades causantes de calamidades son transportadas por inse- tos: paludismo, fiebre amarilla, tifo y peste, entre otras. Para poder sobrevivir a los n- veles de población normales, deben utilizarse pesticidas y seguir investigando consta- temente. Cuando los insecticidas se aplican en grandes extensiones sólo quedan m- pocos insectos locales, pero los restantes son los que más resisten al agente destructiv- Después de varias generaciones, esta selección hace que los insectos sobrevivientes sea- cada vez más resistentes al agentes destructor. Con el tiempo, puede presentarse u- resistencia completa. Este fenómeno se presenta con productos médicos y todo tipo - pesticidas. En un esfuerzo por retardar la velocidad con la cual ocurre esa resistenci- se ha creado el concepto de administración de plagas integrado (IPM, por sus siglas - inglés), que se estudiará más adelante.

La pérdida anual atribuida a las plagas agrícolas es de cerca de 10% del valor de producción total por año, quizá 15 000 millones de dólares sólo en Estados Unidos. S- control químico y medios auxiliares como IPM, las pérdidas serían muy cuantiosas y calidad de los productos demasiado baja para aceptarse. Cada ciudadano debe esta- consciente de esta gran pérdida y ayudar en las campañas contra estos enemigos no- males y constantes. Sin el uso de pesticidas podríamos morir de hambre. El empleo - pesticidas es un paso muy importante para la conservación de los recursos y el aumen- de productividad en el suelo. El bajo costo de manufactura de agentes químicos ca- vez más complejos es un reto excepcional para los especialistas en este proceso.

REGLAMENTACIONES DE SEGURIDAD. La química se encuentra relacionada con c- da área de la agricultura. El empleo de las sustancias químicas se limitó a cerca de - compuestos en 1940; ahora se emplean varios cientos en 50 000 formulaciones come- ciales más o menos. La efectividad y producción económica son muy importantes, pe- la seguridad hacia los granjeros, consumidores y al público en general es tan impo- tante que las leyes federales la exigen estrictamente. Con este objetivo se aplica la s- guiente legislación de reglamentación específica para Estados Unidos:

1. The Meat Inspection Act de 1906 (reformada)
2. Food, Drug and Cosmetic Act de 1938 (reformada por The Miller Amendme- de 1954, relacionada con los residuos de pesticidas); Color Certification Bill de 1960 The Drug Amendment de 1962 que reformaba la cláusula llamada Delaney (o cánce- 409 (c) (3) (A) de la Food Additives Amendment.
3. Agricultural Marketing Act de 1946 (reformada)
4. Insecticide, Fungicide and Rodenticide Act de 1947
5. Poultry Products Inspection Act de 1957
6. Public Law de 86-139 de 1959 (que amplía el artículo 4)
7. Federal Insecticide, Fungicide, and Rodenticide Act (FIFRA por sus siglas - inglés), Public Law 92-516 de 1972 y sus reformas, Public Law 94-140 de 1975 Public Law 95-396 de 1978.

Ahora se exige el registro de todos los pesticidas en la Oficina de Protección Ambient- (EPA, por sus siglas en inglés). El peligro potencial de los productos químicos para -

[2]ECT, 3d ed., vol. 13, 1981, p. 413.

DIMETOATO. El dimetoato, llamado Cigon[11] (*o, o*-dimetil S- [(metilcarbomil)metil] fosforoditioato) es un insecticida sistémico. Al aplicarse a las hojas y raíces, provoca que toda la planta sea tóxica a los insectos por un intervalo de tiempo considerable. Es especialmente efectivo contra insectos succionadores como pulgones de árboles y arbustos.

METIOCARBO.[12] El metiocarbo, o Mesurol [4-(metiltio)-3,5-xililmetil carbamato], es eficaz contra las babosas y actúa como repelente de aves para algunas frutas y bayas.

DICLOROVOS. El diclorovos, llamado Vapona, (2,2-diclorovinil dimetil fosfato) pertenece a la familia de los insecticidas de vinilfosfato con un solo método de aplicación. En los hogares se aplican dispersiones de cloruro de polivinilo para matar moscas, por su acción fumigante. También se emplea para matar gusanos intestinales en animales, al alimentarlos con granulados de composición semejante.

Aunque cambian con frecuencia, en la fecha de impresión de este libro había 179 materiales en la lista aprobada de insecticidas y 40 más, prohibidos o restringidos por la EPA. Debido a que se ha estudiado la actividad de varios cientos de miles de compuestos, ésta es una lista elaborada con mucha cautela.

Se están descubriendo nuevos insecticidas aprobados en un plazo cada vez menor y tal vez esto se deba en primer lugar al mayor costo de las pruebas y a la dificultad de obtener aprobaciones. Se estima que[13] 1080 empleados al año se utilizaron para producir un nuevo pesticida en 1982. A pesar de esto, un buen producto puede ofrecer numerosas ventajas.

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS
BIBLIOTECA

Atrayentes y repelentes

Las carnadas alimenticias combinadas con sustancias tóxicas son atractivas porque permiten el control sobre la localización de los venenos en vez de tener un efecto dispersante. Los atrayentes sexuales (feromonas)[14] se están sintetizando cada vez más y se espera que ayuden en el control de varias plagas importantes. La feromona sexual de las lagartas es el *cis*-7,8-epoxi-2-metiloctadecano y como otras muchas feromonas, se encuentra en forma comercial. Los señuelos sexuales atraen a los machos, a los cuales se les aplica un esterilizante químico, por lo que se interrumpe la reproducción. La mayor parte de los esterilizantes son derivados de la aziridina.

En ocasiones se crían insectos machos y se esterilizan mediante una exposición a radiaciones gama antes de liberarse, para aparearse con insectos femeninos silvestres no tratados. Este método ha sido efectivo contra la mosca oriental de fruta, en Guam, y el gusano tornillo de ganado, en el sur de Estados Unidos. Algunos *repelentes* contra insectos tienen un extenso uso. La dietiltoluamida es un repelente de insectos para todo

[11] U.S. Patent 3,210,242.
[12] U.S. Patent 3,313,684.
[13] *The United States Industrial Outlook 1982*, U.S. Department of Commerce, 1982.
[14] ... for Insect Control, *CHEMTECH* 6 (7) 444 (1978).

uso y se aplica directamente a la piel humana. Se vende como líquido, espuma y rocío bajo el nombre comercial de "Off".

Varios *agentes biológicos* se encuentran disponibles y se buscan con ahínco.[15] L... *turicida*[16] provoca enfermedades a ciertos gusanos que atacan col y lechuga, y no tien... efectos en otros animales y plantas. El empleo de reguladores de la hormona de creci... miento juvenil previene la conversión de larvas en adultos. El desarrollo de la hormon... natural se detiene al emplear un análogo de ella que provoca un desarrollo peculiar... al final causa la muerte. El metopreno, una hormona natural que presenta la sustitu... ción de un grupo metoxil, se absorbe en una matriz plástica de poliamida de la cual s... difunde en un periodo aproximado a una semana.[17] Los mosquitos y moscas que tiene... contacto con el material no llegan a la madurez y perecen. Ya que los mamíferos y ave... de corral no sufren metamorfosis, se les puede administrar la hormona por medio d... alimento y así pasaría a través de ellos como abono tóxico para insectos.

Fumigantes

Los fumigantes son productos químicos que emiten vapores venenosos. Varios cor... puestos son muy valiosos para controlar insectos que infestan la tierra: la *cloropicrin...* que es altamente irritante; el *disulfuro de carbono* que ahora se usa en raras ocasion... debido al riesgo de incendio; el *bromuro de metilo*, que presenta problemas al aplic... se, y el *dibromuro de etileno* que es efectivo en el control de larvas de escarabajo. Est... alcanos halogenados comprenden una gran parte de los fumigantes de tierra más ve... didos. Las cosechas almacenadas, en particular los granos y semillas, se pueden inf... tar con insectos, roedores y microorganismos.[18] Las áreas de almacenamiento deb... ser herméticas para la fumigación. El *ácido cianhídrico* y el *tetracloruro de carbor...* este último solo o en combinaciones, son fumigantes muy útiles. Los fumigantes ta... bién se emplean en mercancías empacadas. Las infestaciones graves como la de... mosca del Mediterráneo en California, se contienen al fumigar todos los productos c... puedan salir al exterior.

Nematicidas

Los nemátodos se controlan por fumigación del suelo, pero su ciclo vital y métodos... control no se han entendido tan bien como las de otras plagas. Las plagas en suelos... difíciles de erradicar. Además de los agentes fumigantes de suelo, los fosforotioat... emplean para control directo.

[15] Remirez, op. cit.
[16] First Bug-Kill-Bug Insecticide, *Chem. Eng.* **67** (3) 42 (1960); Living Insecticides, *CH...TECH* **5** (7) 396 (1975).
[17] Allan et al., Pesticides, Pollution, and Polymers, *Chem. Technol.* **3**, 171 (1973).
[18] Anderson and Alcock, *Storage of Cereal Grains and Their Products*, American C... Chemists Association, 1954; Sterilant, *Chem. Eng.* **68** (25) 90 (1961).

Acaricidas (Miticidas)

Los productos químicos acaricidas han tenido un gran éxito, ya que los insecticidas erradican los enemigos neutrales de los ácaros, permaneciendo éstos ilesos. Se encuentra disponible una amplia variedad de miticidas, como Keltano, Tetradifón, Morocide y Torak, efectivos en el control de ácaros frutales. Los productos fosfatados como el Etión se emplean cada vez más en huertas de cítricos y el azufre se ha desechado. Los derivados del dinitrofenol han permanecido en algunos mercados.

Venenos para los roedores

Se emplean para controlar ciertas plagas como ratones, ratas, topos, ardillas y ratas de campo, ya que los roedores poseen gran capacidad para dañar grandes extensiones y diseminar enfermedades. Únicamente éstas provocan daños en Estados Unidos de más de 1000 millones de dólares anuales. Los estados productores de granos los utilizan mucho más para controlar problemas de manejo y distribución de alimentos. La *warfarina*, 3-(α-acetonilbenzil)-4-hidroxicumarina, es el líder en ventas; ahora compiten contra ésta otro derivado de la cumarina y dos productos que se basan en la 1,3-indanediona. El compuesto 1080, *monofluoroacetato de sodio*, es un producto importante y mortal para toda forma de vida, incluyendo seres humanos. Su uso ha sido muy limitado, y existe una presión para prohibirlo en su totalidad. Se fabrica al hacer reacción cloroacetato de etilo y fluoruro de potasio en un autoclave a 200°C. El fluoroacetato que resulta se saponifica con una solución metanólica de NaOH y el producto se recristaliza. Debido a la alta toxicidad del fluoroacetato de etilo se deben tener excesivas precauciones durante este proceso. El *fosfuro de zinc* (Zn_3P_2), compuesto más antiguo, se emplea para el mismo propósito. El *sulfato de talio* es efectivo contra gran número de roedores. La estricnina y esquila roja son raticidas botánicos. La administración de dosis repetidas no letales conduce a que exista una cautela a estas carnadas. El polvo y extracto de esquila mata ratas de Noruega; la estandarización de su contenido en carnadas ha sido factor cada vez más importante. La *N-3-piridilmetil-N'-p-nitrofenilurea*, un nuevo rodenticida de relativa innocuidad para seres humanos, se ha comercializado bajo el nombre de Vacor. La EPA ha otorgado su reciente aprobación a la α-clorohidrina (Epibloc),[19] un esterilizante químico que produce lesiones sólo en ratas de sexo masculino, y tiene el efecto de una vasectomía. Éste es el primer rodenticida específico para una especie.

Fungicidas

Los fungicidas, que comprenden agentes contra hongos y conservadores de madera, participan con aproximadamente 10% de las ventas de pesticidas. Son activos contra hongos, plantas parásitas que comprenden mohos, roya, añublos, enfermedades de

[19]A Poison for Rats and Only Rats, *Chem. Week* 131 (7) 12 (1982).

raíces y tallos, tizones, setas y formas relacionadas capaces de destruir plantas superiores, telas y algunos plásticos, privando así a seres humanos de alimentos y materiales valiosos. Éstos atacan semillas, plantas en crecimiento, materiales vegetales y en condiciones adecuadas, productos terminados, como adhesivos, piel, pinturas y telas. Los fungicidas para plantas actúan por contacto directo y con frecuencia dañan las plantas así como el hongo.

FUNGICIDAS INORGÁNICOS. Los productos que dominaron el campo alguna vez son azufre elemental y compuestos de metales pesados como cobre y mercurio. A causa de motivos ambientales, la EPA ha cancelado los registros de productos con base en mercurio.

La *mezcla de Bordeaux*, un fungicida importante, es fácil de elaborar en el campo y se emplea en varias formulaciones. La fórmula 4:4:50 consiste en 4 kg de sulfato de cobre, 4 kg de cal hidratada y 416 L de agua (4 lb, 4 lb y 50 gal). El sulfato de cobre se disuelve en un recipiente y la cal en otro. Cada uno se diluye en 208 L y se vacían en forma simultánea a través de un tamiz a un tercer recipiente. Con una preparación adecuada, la mezcla de Bordeaux consiste en un precipitado gelatinoso azul claro suspendido en agua. Es efectivo para la mayor parte de mohos y royas ordinarias. La mayor parte de las frutas y vegetales se puede tratar con esta mezcla sin ningún problema pero los productos sintéticos son más efectivos y selectivos.

FUNGICIDAS ORGÁNICOS. Los fungicidas orgánicos difieren en su composición, pero muchos fungicidas recientes caen en las siguientes clasificaciones químicas: ditiocarbamatos, fenoles clorados y carboximidas. Aunque la cloración es muy importante en insecticidas, no lo es tanto en fungicidas. Cercano al azufre, el nitrógeno parece ser el elemento constitutivo más efectivo de un fungicida orgánico, además del carbón e hidrógeno. El primer fungicida orgánico que tuvo éxito, el formaldehído, se vende como una solución al 40% en agua y se llama *Formalina*. A causa de su volatilidad, se emplea bastante como fumigante para semillas, tierras e invernaderos.

Los *ditiocarbamatos* se preparan al hacer reaccionar disulfuro de carbono con una amina para formar un ácido ditiocarbámico. El ácido se hace reaccionar con un hidróxido de metal alcalino para dar una sal estable:

$$H_2NCH_2CH_2NH_2 + 2CS_2 \rightarrow HSCSNH(CH_2)_2NHCSSH$$
$$HSCSNH(CH_2)_2NHCSSH + 2NaOH \rightarrow NaSCSNH(CH_2)_2NHCSSNa + 2H_2O$$

La sal sódica del bis ditiocarbamato de etileno se emplea con sulfato de zinc y cal y probablemente forma la sal de zinc. Estas sales se emplean para combatir pulgones, particularmente de papa y tomate. El Ferban o dimetiltiocarbamato férrico, es el más antiguo de estos compuestos y es particularmente efectivo contra el añublo de manzana. El Ziram o dimetiltiocarbamato de zinc y Maneb o etilenbisditiocarbamato de manganeso, son importantes para controlar enfermedades de frutas y hojas en vegetales.

La EPA ha cuestionado el empleo de ditiocarbamatos ya que tiende a formar compuestos tóxicos como la tiourea.

Los *fungicidas del suelo* se emplean comúnmente sobre 8 × 10^3 ha de algodón para proteger sus sistemas radiculares. El PCNB (pentacloronitrobenceno), solo o con otros

fungicidas como captano (*cis-N*-([triclorometil]tio)-4-ciclohexano-1,2-dicarboximida), se aplica en el momento de la siembra para evitar la putrefacción o decaimiento de la germinación; muchos otros fungicidas de este tipo se han desarrollado.

Horsfall[20] menciona 35 fungicidas registrados de amplio uso. Otro tipo de fungicida de gran interés es el fungicida de quimioterapia o sistémico, que absorbido por la planta, actúa como un fungistático a largo plazo; el principal fungicida que se usa en la actualidad es el benomil [metil 1-(butilcarbamoil)-2-bencimidazol carbamato]. Existen otros como carboxin, algunas piramidinas, triforinas, algunas morfolinas, 6-azauracil, azepinas, fenoltioureas y cloroneb.

Una selectividad de fungicidas es muy deseable pero difícil de obtener. Debido a que el ciclo reproductivo de los hongos es muy corto, ocurren cambios genéticos muy rápidos, lo que hace necesario realizar cambios frecuentes del agente de tratamiento. Con antiesporulantes se puede resolver el problema.

Biocidas industriales

Este término se aplica por lo general a productos que matan o controlan microorganismos-bacterias, algas, mohos limosos, hongos y virus. Los conservadores de madera tienen un gran mercado: se emplearon 439×10^6 kg en 1982. La creosota mantiene 60% del mercado y los compuestos de cloro y el pentaclorofenol abarcan alrededor de 20% cada uno.

Los biocidas industriales se emplean en muchos mercados más que en la conservación de madera. Layman,[21] al citar un estudio realizado por C.H. Kline and Co., comenta que requieren biocidas los desinfectantes y sanitizantes, pinturas, productos para hospitales, conservadores de madera, sistema de enfriamiento de agua, plásticos y resinas, petróleo y aceites para el trabajo de metales. Se ha restringido o prohibido el uso de agentes con mercurio: existen inconvenientes en el uso de creosota de alquitrán de hulla y compuestos de cobre en relación a la contaminación ambiental, por lo que la industria actual presenta problemas.

Los nuevos materiales orgánicos del mercado incluyen sustancias halogenadas, de fenol, sales cuaternarias de amonio, compuestos azufrados orgánicos, varios tipos de materiales inorgánicos, compuestos organometálicos (organotina) y nitrogenados. Existen muchos materiales excelentes, pero la mayoría es de alto costo al compararse con los tradicionales. Uno de los productos más nuevos y prometedores es el Tektamer (1,2-dibromo-2,4-dicianobutano) utilizado en pinturas, etcétera. A los fabricantes de pinturas en pequeña escala todavía se les permite emplear agentes con mercurio, como sales de fenilmercurio y se muestran renuentes al cambio.

Los *fungicidas industriales* tienen un ejemplo en la *creosota de alquitrán de hulla*, que ha sido por mucho tiempo las sustancia común para la conservación de la madera; es efectiva, permanente y de bajo costo, pero pegajosa y de olor penetrante. Imparte una tinción oscura y no se puede pintar la madera tratada con ella. Estas desventajas

[20]Horsfall, Fungicides—Past, Present, and Future, *CHEMTECH* **7** (5) 302 (1977).

[21]Layman, New Biocides Find Acceptance Difficult, *Chem. Eng. News* **69** (15) 10 (1982); a Biocide That Works where Others Won't, *Chem. Eng.* **89** (5) 57 (1982).

no son importantes para muchos propósitos, como los postes de rejas creosotadas y los durmientes de ferrocarril. Otros conservadores de la madera son: *fenoles clorados:* tetra y pentaclorofenoles, clor-*o*-fenilfenol y β-naftol. Éstos se aplican en soluciones al 5% en disolventes orgánicos. Por lo general estos fenoles no son tan potentes como la creosota, pero no tienen sus desventajas. Las ventas de pentaclorofenol han aumentado de 1.36×10^6 kg en 1951, a 25.9×10^6 kg en 1978.

Modificadores de crecimiento vegetal

Entre los modificadores de crecimiento vegetal se encuentran las sustancias químicas que se han diseñado para alterar y regular el crecimiento normal de vegetales (reguladores del crecimiento) y para alterar su desarrollo normal de tal forma que las plantas perecen (herbicidas). Para considerarse útiles ambos tipos de sustancias deben ser efectivas al aplicarse en muy bajas concentraciones (10^{-3} a 225×10^{-3} g/m^2.)

Reguladores de crecimiento

Los reguladores de crecimiento vegetal se emplean para mejorar rendimientos, aumentar o disminuir la germinación de semillas, provocar la maduración temprana o tardía de plantas, mejorar la calidad, acelerar la maduración de frutas y granos, aumentar producciones, tener floraciones indeseables, producir menos frutos pero mayores por medio de una disminución de retoños, prevenir la caída de frutos antes de tiempo de cosecha y provocarla cuando se desee, producir frutas sin semilla y controlar la deterioración de vegetales almacenados. Se espera que el mercado de estas sustancias (que ahora ocupa de 5 a 10% del mercado de agroquímicos) con el tiempo exceda el mercado actual de herbicidas.[22] Los productos químicos empleados son muy diversos, lo que no resulta sorprendente ya que los resultados también lo son. Es posible obtener una lista de los productos químicos utilizados a gran escala.[22] Leopold[23] proporciona una gran compilación de los productos que antes se empleaban.

Las primeras sustancias que cobraron importancia comercial fueron los ácidos 3-indolacético, acético naftaleno e indolbutírico. Estas sustancias estimulan el crecimiento de las raíces, inhiben la caída de manzanas antes del tiempo de cosecha y pueden provocar que la fruta germine en ausencia de insectos polinizadores. El ácido acético naftaleno también se puede utilizar en un tiempo y concentración apropiados de forma que produzca una cantidad de frutos y permita que el resto se desarrolle a un mayor tamaño. Se puede inducir la floración en piñas al usar cantidades pequeñas, como 0.12 g/m^2 de ácido 2-cloroetil fosfónico (Etepon). La producción de flores en árboles frutales se controla al rociarlos con una mezcla de ácidos succínico y 2-dimetil hidracina (Alar). Nikell[22] ha hecho una recopilación de las composiciones químicas.

[22]Nickell, Plant Growth Regulators, *Chem. Eng. News* **56** (41) 18 (1978).

[23]Leopold, *Auxins and Plant Growth*, University of California Press, Los Angeles, 1955, p. 342 (more than 800 references); Huffmann, Chemicals to Regulate Plant Growth, *CHEMTECH* **2** (8) 505 (1972).

usos y nombres comerciales de una amplia variedad de reguladores de crecimiento vegetal.

Muchas sustancias que funcionan como reguladores de crecimiento en baja concentración se pueden emplear como herbicidas en mayores concentraciones.

Las *hormonas vegetales* con frecuencia son tan efectivas que unos pocos miligramos por metro cuadrado pueden alterar considerablemente las diferentes respuestas del cultivo, como tiempo de maduración, resistencia a las sequías, frío, enfermedades y la longitud de la temporada de crecimiento normal. Estas sustancias regulan las complejas reacciones químicas que inducen a una planta a utilizar sus nutrientes. Por ejemplo, la giberelina puede inducir la floración en muchas plantas en tiempos deseados, producir su ramificación y prevenir el enanismo, estimular el crecimiento de la caña de azúcar y aumentar la cantidad y tamaño de las uvas. También produce resultados erráticos y curiosos bajo ciertas condiciones. Un regulador de crecimiento ampliamente utilizado para reducir la longitud de tallos en gramíneas para cereales, es el cloruro de 2-cloroetil trimetilamonio (Cicocel). Otros tipos de productos químicos producen enanismo y evitan que las ramas de las plantas florecientes se tornen demasiado gruesas; algunas de estas sustancias tienen un amplio uso como el cloruro de 2,4-diclorotributilfosfonio (Fosfón) que hace que el crisantemo florezca aunque sus tallos sean muy cortos y el CCC [cloruro de (2-cloroetil) trimetilamonio], que afecta a más plantas que el fosfón.

Inhibidores de segundo crecimiento y defoliadores

La hidrazida maleica rociada en tabacales frena el crecimiento, aumenta la producción y reduce el requerimiento anterior de mano de obra. También fue el primer producto químico aplicado para prevenir la floración de caña de azúcar, pero ahora se emplean agentes más efectivos, como el dibromuro de 6,7-dihidrodipirido (1,2-a:2',1'-c) dibromuro de pirazidimio (Diquat) y 3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilurea (Diuron).

Los gameticidas controlan la polinización al eliminar en forma selectiva las células sexuales vegetales. Se ha utilizado un esterilizante masculino en plantaciones de algodón y se espera que la desescarcelación de maíz para producir híbridos se reemplace por tratamientos químicos.

Los defoliantes o absisantes provocan la caída de hojas, flores, frutos y/o tallos. La cosecha mecánica de algodón se ha mejorado en gran medida cuando se ha provocado una defoliación antes de la cosecha. Más del 75% de las cosechas de algodón se tratan de esta forma; algunos compuestos químicos adecuados para este propósito son clorato de magnesio y cianamida de calcio. Al utilizar 5-cloro-3-metil-4-nitro-1H-pirazol (Release) o ciclohexamida (Acti-aid), las naranjas se aflojan del árbol de tal forma que se pueden cosechar al sacudir éste.

Estimuladores de producción

Se ha descubierto que algunas sustancias químicas especializadas incrementan los rendimientos de cosechas en una gran cantidad. El 2,4-dinitro-6-*sec*-butilfenol (Dinoseb) es un herbicida, pero al aplicarse en bajas concentraciones mejora el rendimiento de maíz de 5 a 10%. La producción del árbol de hule se aumenta con ácido 2-cloroetilfosfórico (Etepón). Una mezcla de ácido succínico y 2,2-dimetil hidracina (Diaminocida), regulador del crecimiento vegetal una vez empleado para reducir el crecimiento de hojas en flores, hace fructificar a los árboles frutales en forma precoz. En todo el mundo se emplea un madurador de la caña de azúcar, el *N,N*-bis (fosfonometil) glicina (Glofosina), para aumentar los rendimientos de azúcar de 10 a 20%.

Todos estos compuestos ofrecen retos al ingeniero químico para descubrir nuevas materias primas y métodos más simples y baratos de manufactura, ya que la mayoría son extremadamente costosos. Los principios en que se basan sus procesos de manufactura se estudian en el capítulo 39 en productos intermediarios y algunos procesos similares en el capítulo 40. También es útil el Groggins.[24]

HERBICIDAS

El área de mayor crecimiento en el campo de los productos químicos para la agricultura es la de los herbicidas. Esto no es sorprendente ya que el Departamento de Agricultura de Estados Unidos estima que las pérdidas anuales provocadas por el crecimiento de hierbas malas son de 18 000 millones de dolares y los herbicidas son el método de menor costo para controlarlas. Entre 1966 y 1981 el uso de los herbicidas se ha incrementado 175%, y 280% en las granjas. Estados Unidos empleó 284 × 10^6 kg en 1981; las ventas de herbicidas se acercan a los 240 millones de dólares por año (1981). El costo ascendente de petróleo y maquinaria ha conducido a una más rápida aceptación de estos productos ya que el cultivo mecánico tradicional cada vez es más costoso. Al haber cada vez más compuestos nuevos y más métodos efectivos y económicos en desarrollo, el costo por el uso de herbicidas no ha aumentado tanto como otros elementos empleados por el granjero.

En la actualidad, los herbicidas de mayor venta son los que se aplican como remedio. Representan 57% del mercado anual de pesticidas de 37 000 millones de dolares.[25] El glifosato (Roundup) es el de mayor venta; en 1982 se esperó un crecimiento de éste de 500 millones de dolares y se pensó que sería el primero en superar los 1000 millones de dolares por año en 1985. Los herbicidas de prevención anteriores a la siembra normalmente, se aplican en forma mecánica en el suelo, lo que aumenta su costo de aplicación. Los materiales empleados como remedio se aplican sólo después de que se observa el crecimiento de especies no deseadas. Su permanencia en la tierra algunas veces deseable y otras no, también varía con el tipo de herbicida y representa problemas graves para los aplicadores.

Los ecologistas han encontrado que los herbicidas son menos dañinos que los insecticidas, ya que muchos de ellos alteran funciones que no se llevan a cabo en animales. Sin embargo, existe una controversia en relación con el uso del 2,4,5-T que no se ha resuelto.

[24] Groggins, *Unit Processes in Organic Synthesis*, 5th ed., McGraw-Hill, New York, 1958.
[25] The Hot Market in Herbicides, *Chem. Week* 131 (1) 36 (1982).

En cierto sentido, es desconcertante saber que los grandes excedentes de maíz, trigo, frijol de soya de Estados Unidos no existirían sin pesticidas; por desgracia tampoco habría ganancias para el granjero y los alimentos no tratados serían de tan baja calidad que se dificultaría la comercialización.

Existen tantos herbicidas que es muy difícil mencionarlos todos. Johnson[26] enumera 106 y Sanders[27] los 51 más recientes incluyendo algunos no aprobados todavía.

La producción de cereales abarca el mayor mercado y la de algodones, el segundo, pero prácticamente cada siembra y planta ornamental tiene problemas de hierbas malas. Incluso el mercado para eliminadores de diente de león y hierba rastrera es muy grande.

Hay tres tipos de herbicidas que se clasifican por su método de aplicación: anteriores a la siembra, de prevención y de remedio, y éstos se pueden subdividir en sistémicos y de contacto. También hay selectivos (por ejemplo, que eliminan sólo plantas de hojas y sólo pastos), y no selectivos. Los herbicidas no selectivos han existido desde hace muchos años; se han utilizado para quitar hierba mala de vías de ferrocarril, carreteras, áreas industriales y cunetas. Antes de la introducción de eliminadores de hierba mala hormonales, en la década de 1940, se empleaban los herbicidas no selectivos: clorato de sodio, arsenito de sodio, diferentes boratos, desechos industriales y aspersiones de petróleo. El clorato de sodio (Cap. 14) aún se emplea, y otro compuesto inorgánico, el sulfamato de amonio, se vende en cantidades de varios millones de kilogramos por año, como un rocío para follaje con un ligero efecto permanente en pastos. El herbicida que comenzó el mercado de crecimiento actual fue el 2,4-D (ácido 2,4,-diclorofenoxiacético).[28] Los resultados que seguían a la aplicación eran sorprendentes. Las plantas se debilitaban y marchitaban a las 24 h; a las 48 h las raíces y rizomas se estimulaban para crecer y proliferar sólo para desintegrarse y morir. Este herbicida era selectivo, esto es, mataba plantas de hojas pero dejaba ilesos a los pastos.[29]

La american Chemical Paint Co., presentó el 2,4,5-T (ácido 2,4,5-triclorofenoxiacético) en 1948 el cual era bastante efectivo contra matorrales. Su uso indiscriminado en Vietnam y el descubrimiento de pequeñísimas cantidades residuales de TCDD, conocida comúnmente como dioxina y también como un veneno violento, ha provocado gran controversia y peticiones para prohibirlo. El Consejo Americano de Ciencia y Salud, una organización de científicos independiente, comunicó recientemente que "ningún informe científico presentado hasta la fecha ha mostrado una relación convincente entre el uso tradicional del 2,4,5-T y daños físicos en seres humanos". Aún continúa la controversia. La concentración de compuestos fenóxicos que se requiere para obtener buenos resultados es tan baja que el costo por tratamiento es muy pequeño y se consigue con una pequeña exposición.

La manufactura de 2,4-D no es difícil; se clora el fenol para producir 2,4-diclorofenol, que se purifica por destilación y se convierte a la sal sódica. Al clorar el ácido acético se

[26]Johnson, Pesticides '72, Parts I and II, *Chem. Week*, **110** (25) 35 (1972); **111** (4) 18 (1972).

[27]Sanders, Herbicides, *Chem. Eng. News* **59** (31) 20 (1981).

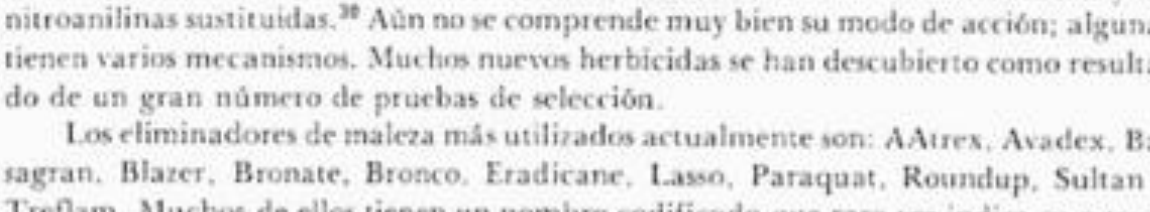
[28]Sanders and Prescott, 2,4-D Weed Killer and Derivatives, *Ind. Eng. Chem.* **51** (9) 974 (1959) (flowchart, pictures, references).

[29]Wain, Selective Herbicide Activity, *CHEMTECH* **5** (6) 356 (1975).

forma monocloroacetato sódico que después se hace reaccionar para formar el 2,4-D. Normalmente se emplea en forma de una sal amino o un éster para reducir su volatilidad.

Otros eliminadores de maleza comprenden las *s*-triazinas, ureas sustituidas, carbamatos, acetanilidas, ácidos alifáticos clorados, ácidos benzoicos clorados, fenoles y dinitroanilinas sustituidas.[30] Aún no se comprende muy bien su modo de acción; algunas tienen varios mecanismos. Muchos nuevos herbicidas se han descubierto como resultado de un gran número de pruebas de selección.

Los eliminadores de maleza más utilizados actualmente son: AAtrex, Avadex, Basagran, Blazer, Bronate, Bronco, Eradicane, Lasso, Paraquat, Roundup, Sultan y Treflam. Muchos de ellos tienen un nombre codificado que rara vez indica su estructura química, la cual se puede conseguir fácilmente.[31] Las síntesis son similares a las desarrolladas para la manufactura de productos intermedios y colorantes (Cap. 39). Se presenta como ejemplo la síntesis de Treflán (nombre para el trifluralín), aplicado al principio como eliminador preventivo de hierba rastrera, pero después para controlar el crecimiento de hierba mala en plantíos de algodón y frijol de soya (Fig. 26.2).



PRESERVADORES. A causa de que los cultivos se dañan por los herbicidas utilizados en forma necesaria a su alrededor, se han desarrollado productos químicos para protegerlos llamados preservadores, protectores de cultivos o antídotos de herbicidas. También permiten el uso de mayores dosis de herbicidas sin daños a las siembras. Los tres compuestos de este tipo usados actualmente son: R25788 de Stauffer (*N*, *N*-dialil-2,2-dicloroacetamida), CGA-43089 de Ciba-Geigy [α(cianometoximino)-benzacetonitrilo], y anhídrido 1,8-naftálico de Gulf Oil Chemical.

NUTRIENTES DE PLANTAS Y REGULADORES

Fertilizantes mixtos

En la antigüedad los granjeros descubrieron que el excremento de animales y sus cuerpos en descomposición eran abonos para la vida vegetal. Los indios americanos empleaban ceniza de pescado y de madera como fertilizante, los chinos han mantenido la fertilidad de sus tierras mediante la aplicación de este principio. Los abonos se han aplicado en gran escala para mantener mejores rendimientos. Antes de 1900, más del 90% de todo el fertilizante nitrogenado se encontraba en la forma de compuesto orgá-

[30]Sanders, op. cit.

[31]Sanders, op. cit.; Sittig, *Pesticide Manufacturing and Toxic Materials Control*, Noyes, Park Ridge, N.J., 1980; Johnson, op. cit.

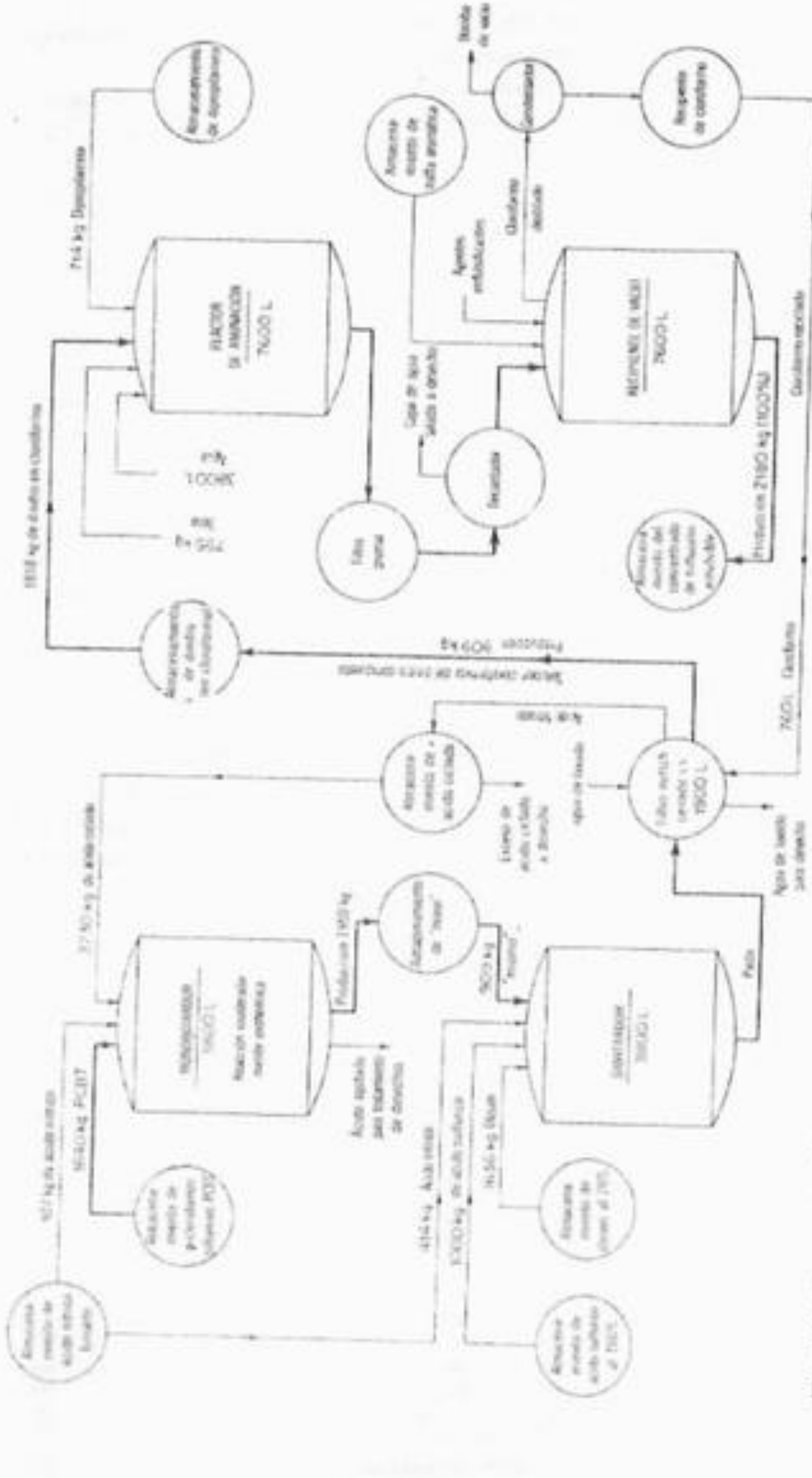


Fig. 26.2. Diagrama de flujo de la manufactura de trifluralín (Treflan) (*Eli Lilly and Co.*)

nico natural: alrededor de 1950 la proporción descendió a 5%. Las cenizas de madera se han conocido como fuente de potasio (potasa) por algún tiempo. Los huesos han servido como proveedores de fósforo.

La producción de alimentos y fibras a altas proporciones requeridas por las grandes poblaciones depende bastante de que los fertilizantes contengan gran variedad de nutrientes. Mientras se reincorporen fertilizantes a medida que las tierras pierden sus nutrientes por las cosechas realizadas, se puede mantener la fertilidad, pero en varios lugares el uso insuficiente de fertilizantes reduce lentamente la capacidad del suelo de producir las cosechas necesarias.

En Estados Unidos la industria de los fertilizantes comenzó en 1849, pero hasta 1930 sólo se produjeron superfosfatos y fertilizantes mixtos. Los fertilizantes mixtos contenían minerales naturales, subproductos de otras industrias y materiales importados como salitre de Chile ($NaNO_3$) y sales de abono alemanas (KCl). El negocio de los fertilizantes es un sector muy importante de la industria química, con varios miles de plantas mezcladoras distribuidas por todo el mundo. Los fertilizantes representan el mayor elemento entre los productos químicos para la agricultura. El empleo de fertilizantes se ha difundido muy rápido. Estados Unidos produjo 27.4×10^9 t de nutrientes primarios para fertilizantes en 1981 y consumió 22.6×10^9 t.[31,32] Este uso se vuelve más significativo al considerarse las necesidades futuras. El área mínima cultivable requerida para mantener a un ser humano con fibras y alimentos se estableció en 1945 en 10 110 m². En 1979, el promedio estadounidense adecuado era de 8741 m² por persona, lo que resulta en un gran excedente en productos alimenticios e indica el riesgo de realizar este tipo de cálculos. La población en Estados Unidos para el año 2000 será de cerca de cuatrocientos millones, cuando la tierra cultivable, incluyendo áreas reclamadas con anticipación, será de 6475 m² por persona. En el mundo[33] habrá menos de 2020 m² de tierra laborable por persona. No se vislumbra otra forma con la que se pueda alimentar esa cantidad de gente sin el uso extensivo de fertilizantes y pesticidas.

Los tres elementos principales necesarios para el crecimiento vegetal son: 1) nitrógeno, para promover el desarrollo de tallos y hojas; 2) fósforo, que estimula el crecimiento y acelera la formación de frutos y semillas, y 3) potasa, esencial para el desarrollo de almidones, azúcares y fibras, y para ayudar a prevenir enfermedades y disminuir los efectos de aplicaciones de nitrógeno excesivas. El consumo de fertilizantes en Estados Unidos se muestra en la figura 26.3.

La composición de mezclas comerciales se expresa generalmente en términos de nitrógeno, como nitrógeno libre, fósforo como P_2O_5 y potasio como K_2O. Así, una fórmula 30:12:6 contendría 30% de nitrógeno en total, 12% de fosfato (P_2O_5 – equivalente a 5.23% de P) y 6% de potasa soluble (K_2O – equivalente a 5% de K).[34] Otra forma de

[31] *U.S. Industrial Outlook 1982*, U.S. Department of Commerce, 1982.

[32] t = 1000 kg.

[33] Se ha estimado que la población mundial será de 7400 millones de personas para el año 2000 si no se controla su crecimiento. Esto podría significar menos de 1350 m² de tierra por persona.

[34] En 1962, la American Society of Agronomy votó para formar todas sus recomendaciones y decisiones oficiales en relación a fertilizantes en términos de los elementos en vez de sus óxidos. Esta buena idea no se realizó, por lo que fabricantes y compradores continúan empleando el sistema anterior.

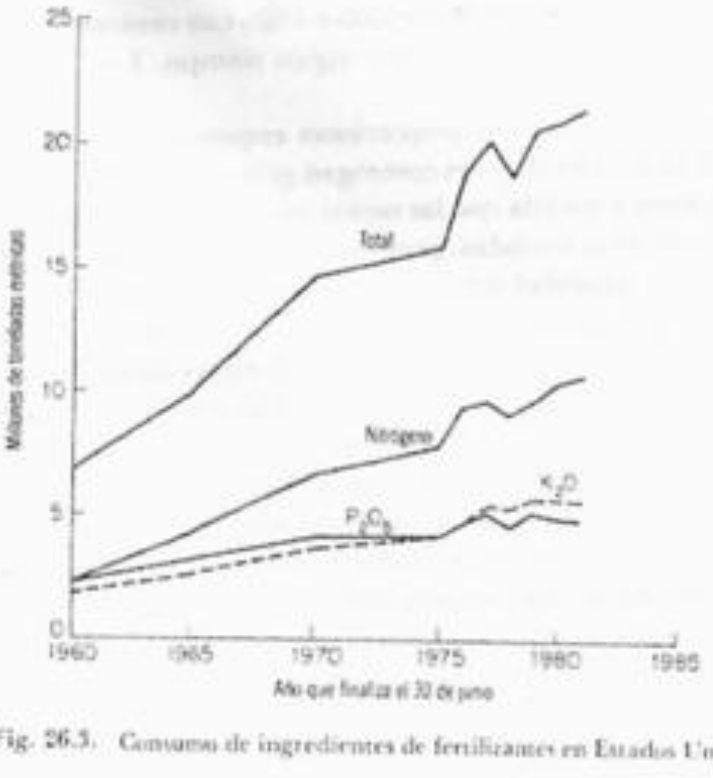


Fig. 26.5. Consumo de ingredientes de fertilizantes en Estados Unidos.

evaluar las fórmulas de fertilizantes es como "unidades". Una unidad es el 1% de tonelada corta de Estados Unidos, o 20 lb (9.1 kg). Ya que el contenido de los ingredientes activos de los fertilizantes rara vez excede el 30%, el resto consiste en excipientes, diluyentes o materiales acondicionadores del suelo. Algunos excipientes son inertes, por ejemplo, arena, desechos o roca granulada. Otros desempeñan un papel acondicionador: turba, cáscara de cocos de tierra y materiales similares ayudan a prevenir la formación de terrones. La dolomita y la cal son materiales alcalinizantes que realizan una

Tabla 26.3 Fertilizantes importantes consumidos en Estados Unidos (en millones de toneladas métricas)

	1970	1975	1980	1981
Total de fertilizantes	36.0	38.6	47.8	48.4
Composición, %				
Nitrógeno	19.5	21.2	22.6	n.d.*
P_2O_5	11.9	11.1	10.7	n.d.
Potasa	10.5	11.0	12.2	n.d.
Fertilizantes mixtos	19.1	18.7	21.1	21.2
Composición, %				
Nitrógeno	9.5	10.2	10.8	n.d.
P_2O_5	17.7	18.0	19.6	n.d.
Potasa	12.7	12.5	12.8	n.d.
Materiales nutrientes primarios	15.7	18.2	24.6	25.3
Materiales secundarios y micronutrientes	1.2	1.7	2.1	1.9

*n.d. datos no disponibles.

función acondicionadora de tierras. La tabla 26.3 muestra los materiales que se u zan por lo general como ingredientes de fertilizantes.

Las plantas requieren materiales diferentes de NPK, pero la cantidad que se quiere generalmente es pequeña. Estos "microelementos" comprenden Ca, Mg, N S; y aquellos requeridos en menores cantidades, los "micronutrientes", que son B, Fe, Mn, Mo y Zn. Por lo general se añaden en el lugar de siembra, a medida que se cesitan. Las fuentes de estos materiales son subproductos de otras operacio químicas o mineras. En exceso, algunos de los micronutrientes son tóxicos a las pl tas.

El contenido de nutrientes totales de las tierras es sorprendentemente bajo. Se estimado[35] que la parte arable de tierra de cultivo en Estados Unidos contiene 0.14% nitrógeno, 0.14% de P_2O_5 y 1% de K_2O. Las plantas utilizan estas pequeñas concen ciones para su crecimiento y los nutrientes se eliminan permanentemente cuando siembras se cosechan. Cuando las partes no utilizables de las plantas (tallos, hojas, cás ras) se regresan al suelo, se mantiene la fertilidad por más tiempo y los materiales orgá cos que contienen son muy útiles para retener la humedad. Algunos nutrientes se incorp ran por causas naturales, por ejemplo, los relámpagos forman NO_2, el cual se transpo mediante la lluvia. Las últimas tres columnas de la tabla 26.4 muestran las cantidad mínimas de fertilizantes que se deben emplear para mantener la fertilidad normal suelo. El nitrógeno agregado al suelo se pierde como resultado de su volatilización co amoniaco, por conversión a nitrógeno inutilizable; por lixiviación y porque la erosión se lleva, por lo que la cantidad recuperada en los cultivos es de 40% de lo aplicado. Cuan se agrega P_2O_5 a la tierra, se convierte rápidamente en formas insolubles no aprovechab por la planta, excepto como resultado del desgaste a causa del medio ambiente, por lo q la eficiencia inmediata es muy baja. La eficiencia de potasa es de 50% para el primer añ Existen pocas áreas en el mundo donde se haya añadido suficientes fertilizantes para ma tener la fertilidad. El capítulo 18 describe la fuente y métodos de producción de compue

[35]Bailey, *Soil-Plant Relationships*, 2d ed., Wiley, New York, 1968.

Tabla 26.4 Requerimientos de fertilizantes en cultivos agrícolas

		Nutrientes absorbidos por la cosecha, Kg/Ha			Fertilizante requerido para mantener la fertilidad* kg/Ha		
Cultivo	Rend, t/ha	N	P_2O_5	K_2O	N	P_2O_5	K_2O
Alfalfa	9.0	210	43	218	184	43	218
Manzana	16.8	2	4	27	25	4	27
Maíz	6.3	186	66	101	71	39	25
Algodón	1.7	91	33	53	17	18	17
Papa	26.9	93	36	152	67	36	152
Frijol soya	2.7	165	36	49	139	36	49
Trigo	4.0	117	46	69	61	39	22

*Supone la reincorporación de cáscaras, tallo, hojas, etc. y la fijación de nitrógeno atmosférico por bacterias a 18.4 kg/Ha. Nitrógeno agregado por lluvia, 8.0 kg/Ha.
FUENTE: Calculado a partir de los datos de *The Fertilizer Handbook*, National Plan

Tabla 26.5 Consumo mundial de fertilizantes (en millones de toneladas métricas)

	1972	1980
Norteamérica	18.7	24.7
Europa	27.1	32.3
Asia	13.8	28.0
África	2.1	2.8
Australia	1.1	1.5
Todos los países desarrollados	61.3	77.5
Todos los países en desarrollo	16.8	34.2

FUENTE: *FAO Fertilizer Yearbook*, vol. 30, Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome, 1981.

tos de nitrógeno empleados en fertilizantes. El capítulo 16 estudia los fosfatos y el 17, las sales de potasio. La tabla 26.5 proporciona una estadística de fertilizantes a nivel mundial.

PRODUCTOS GRANULADOS. Durante los últimos 20 años, la tecnología y producción de fertilizantes ha cambiado bastante. Los fertilizantes se han tornado más concentrados, de mayor facilidad de aplicación y más específicos para las necesidades individuales. La forma física de la mayoría de los fertilizantes se ha mejorado, lo que causa un menor desperdicio y facilita su aplicación. La mayoría de los fertilizantes se puede encontrar disuelta en algún líquido; la aplicación por vía aérea de mezclas de fertilizantes y pesticidas en la actualidad es muy común. Los fertilizantes solubles en agua y de composición compleja son menos costosos para transportar y manejar. Los productos granulados o en forma de bolitas tienen poca probabilidad de aterronarse (formando "lápidas" inútiles) y los materiales pulverizados presentan menos problemas debido a partículas de polvo y corrosión. Al haber partículas de tamaño muy semejante se mejora la uniformidad de distribución durante la aplicación y esto es muy importante.

Tabla 26.6 Fertilizantes grado 13:11:12 (200 t día de planta) (complemento de la figura 26.5)

Materias primas kg	Servicios
Ácido nítrico, 306	Energía, 158 MJ
Amoniaco anhidro, 83	Agua, 3800 kg
Roca fosfórica, 330	Combustible (gas natural), 12.5 m³
Cloruro de potasio, 205	
CO² sin costo de la planta de amoniaco, 65	
Estabilizador, 35	
Necesidades de operación y mantenimiento	Empaque y embarque
Mano de obra,	Mano de obra, 0.7 horas-hombre
8 Trabajadores por turno = 92 horas-hombre t	Mantenimiento, 0.07 horas-hombre
	Necesidades de operación y mantenimiento
Mantenimiento	Energía, 35.6 MJ
Turnos de 1 trabajadores por día 0.18 horas-hombre t	Bolsas

En 1950, no había fertilizantes granulados. Alrededor de 1960, el 60% de todos los fertilizantes mixtos se comercializaban en forma de gránulos. La figura 26.5 muestra un método de manufactura que emplea un esferoidizador. Es posible recubrir los gránulos para regular y disminuir la velocidad de liberación del contenido, pero esto se ha aplicado principalmente para plantas de interiores y jardines domésticos.

El Tennesse Valley Authority National Fertilizer Development Center ha mostrado gran interés en el desarrollo de procesos para preparar nuevos fertilizantes líquidos, en pasta y granulados. El granulador amonizador rotatorio[36] se ha empleado en muchas grandes plantas de fertilizantes mixtos. Casi todo el consumo de fertilizantes sólidos en Estados Unidos se vende ahora en forma granulada. La figura 26.4 muestra una moderna planta que emplea el reactor de tubo TVA[37] y un granulador de tambor. El reactor de tubo utiliza un simple tubo de reacción Hastelloy de 13 cm de diámetro por 3 m de longitud dentro del cual se inyectan amoniaco anhidro, ácido sulfúrico, ácido fosfórico y agua en proporciones adecuadas, y después se descargan el vapor y la mezcla de fertilizantes hacia el granulador. El calor de reacción se aprovecha para secar el producto granulado formado.

La industria de los fertilizantes ha aumentado la concentración de sus fertilizantes estándar. En general se hace soluble la roca fosfórica al tratarse con ácido sulfúrico pero al acidularse con ácido nítrico se aumenta la cantidad de nitrógeno en el fertilizante (también se puede agregar KCl). Del mismo modo, es posible realizar la acidulación

[36] *New Developments in Fertilizer Technology*, Tennessee Valley Authority, Muscle Shoals, Ala., 1980.

[37] *Pipe-Cross Reactor Technical Update, June 1979*, Tennessee Valley Authority, Muscle Shoals, Ala., 1979.

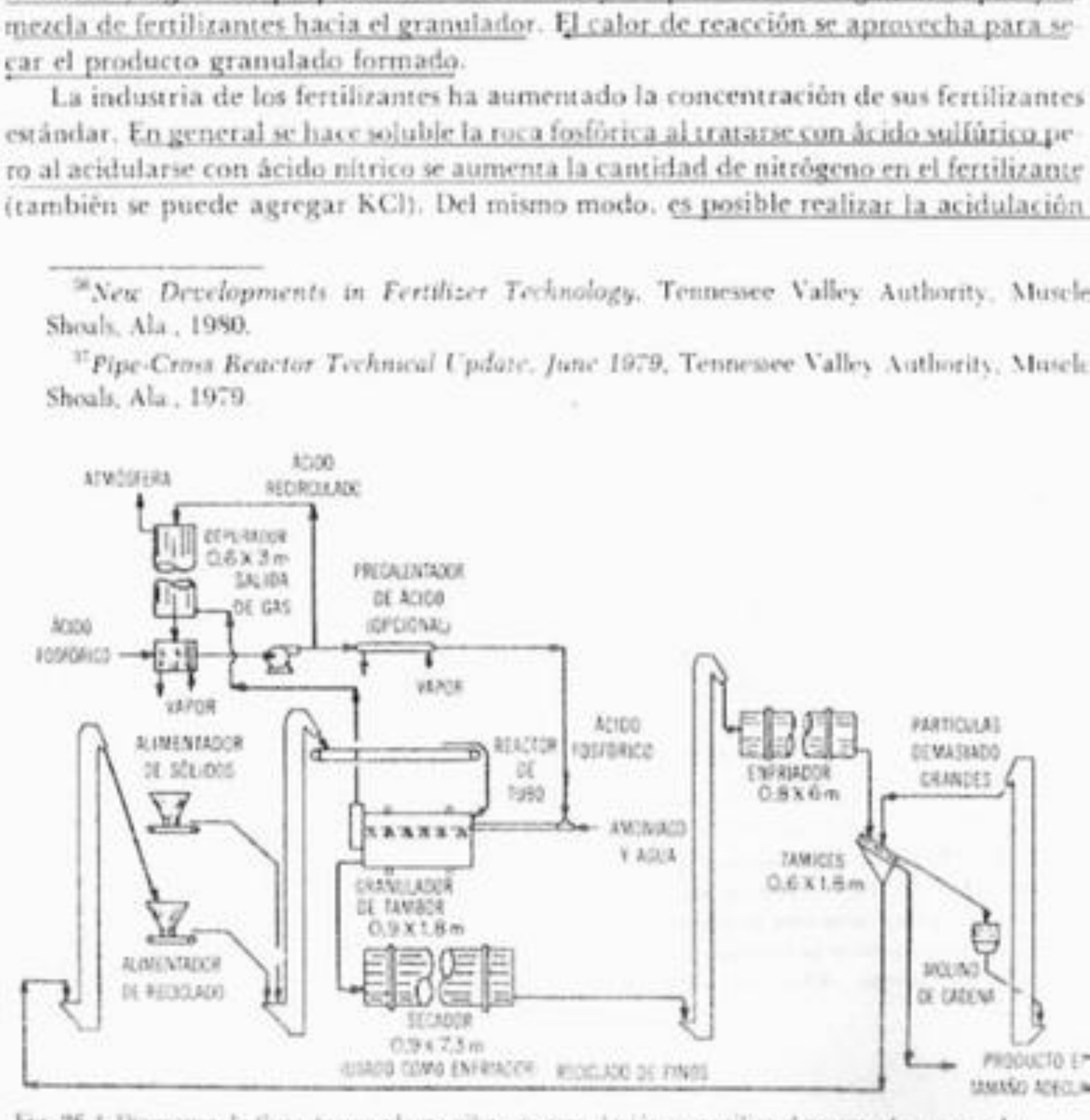


Fig. 26.4. Diagrama de flujo de una planta piloto de granulación que utiliza el proceso de reactor de tubo TVA granulador de tambor para fertilizantes NPK. (*Tennessee Valley Authority*)

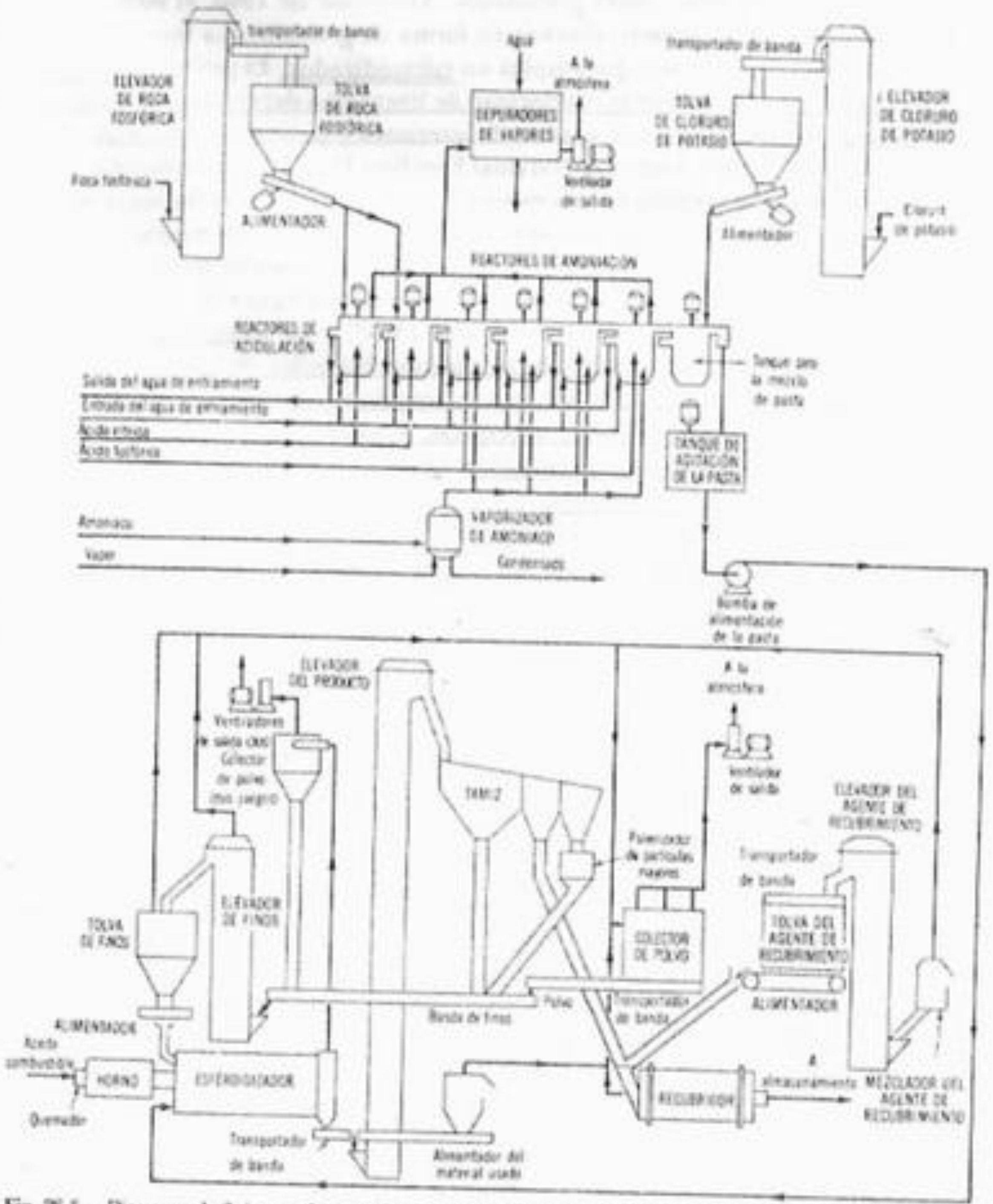


Fig. 26.5. Diagrama de flujo para la manufactura de un fertilizante complejo que muestra un esferoidizador para la formación en granulos. El esferoidizador es un secador rotatorio de poca longitud y gran diámetro. Por rotación hace que su contenido pase a través de gases de secado caliente, que salen a través de un horno. En forma simultánea, la solución o pasta se rocía sobre el material que se está secando, lo que forma pelets que aumentan su tamaño individualmente a través de la acumulación de capas secas sucesivas, el material en proceso permanece prácticamente seco siempre. *(Chemical and Industrial Corp.)*

con ácido fosfórico o con ácido fosfórico-nítrico. Desafortunadamente, el subproc $Ca(NO_3)_2$ es higroscópico, por lo que deben desarrollarse nuevos métodos para acc cionar el producto y evitar que se aterrone. Ahora los nitrofosfatos tienen gran ace ción. Una pasta también ha tenido demanda.

La figura 26.5 muestra una planta de fertilizantes de combinación con el pro miento siguiente:

La roca fosfórica molida se eleva y alimenta hacia los reactores de acidulación tinua.

En los reactores de acidulación, la roca se descompone por ácido nítrico más pequeña cantidad de ácido fosfórico.

La amoniación se lleva a cabo en una parte de los reactores; la pasta fluye a tr de éstos continuamente.

Se añade KCl en el último reactor o tanque de mezcla de la pasta.

La pasta fluye a un tanque de agitación, del cual se bombea y se rocía hacia el e roidizador caliente, donde se peletiza y seca.

El esferoidizador es un secador rotatorio de poca longitud y gran diámetro cuya tación hace que su contenido pase a través de los gases de secado calientes, provoca la agregación para formar esferas de varias capas por medio de la acumulación de cubrimientos de secados sucesivos (recubrimiento y secado simultáneo). La mate prima para el proceso siempre permanece esencialmente seca.

No todos los constituyentes de fertilizantes son adecuados para todas las plantas la misma forma, ya que esto depende mucho de los ingredientes contenidos, la pres cia de otros materiales en el suelo, las propiedades amortiguadoras e intercambiado de iones de la tierra y el cultivo en sí. El mezclado y aplicación se deben llevar a c con cautela; algunas mezclas simplemente no son compatibles. La U.S. Agricultu Extension Service y la Agricultural Experiment Stations a través de sus sucursales h aconsejado y ayudado a los granjeros.

MEZCLADO A GRANEL Y DISTRIBUCIÓN. Los distribuidores juegan un papel imp tante para adaptar las mezclas de fertilizantes con el objeto de lograr condicion específicas. Los mezcladores a granel en seco pueden realizar alteraciones para satis cer las posibles necesidades del cliente. Cuando el fabricante sólo puede surtir alime tos completos para plantas, esto se vuelve un poco más difícil. Casi la mitad de los fe tilizantes usados se venden al granjero a granel y no en bolsas, lo que proporcio grandes ahorros.

FERTILIZANTES MIXTOS LÍQUIDOS. Cada vez más fertilizantes se consumen en fo ma líquida. Los líquidos son más fáciles de aplicar y son particularmente útiles para ap cación aérea. Los líquidos formados deben estar libres de partículas sólidas para evitar obstrucción de las válvulas de aspersión. Se emplea ácido fosfórico concentrado (ll mado ácido superfosfórico) como base para líquidos de formulación compleja. reaccionar con amoniaco se produce una solución neutra de composición 10:34:0 que cristaliza a bajas temperaturas. Si se amoniatiza bajo presión, se forma polifosfato d amonio. Se puede almacenar y embarcar como sólido y disolverse fácilmente al mo mento de usarse. Otro fertilizante líquido muy utilizado es el amoniaco anhidr líquido, que se vaporiza a gas y se inyecta directamente a la tierra.

FERTILIZANTES EN PASTA. Bajo el nombre de "fertilizante en suspensión", se ha desarrollado una combinación de solución/suspensión conteniendo 13% de nitrógeno y 43% de P_2O_5, a la cual los clientes pueden añadir potasa y otros elementos si se requiere. Una pequeña cantidad (1 a 3%) de arcilla atapulguita ayuda a evitar la sedimentación y su endurecimiento durante el almacenamiento. La arcilla mantiene el pequeño tamaño de los cristales. El H_3PO_4 impuro contiene agentes que ayudan a mantener la fluidez. Estos tipos de fertilizantes aún no han tenido gran popularidad.

REFERENCIAS SELECTAS

British Weed Control Council: *Weed Control Handbook*, 3d ed., Blackwell, Boston, Mass., 1960.

Gould, R. F. (ed.): *Synthetic Pyrethroids*, ACS, Columbus, Ohio, 1977.

Hance, R. J. (ed.): *Interaction between Herbicides and the Soil*, Academic, New York, 1980.

Honti, G. D. (ed.): *The Nitrogen Industry*, 2 vols. (in English), Akademiai Kiado, Budapest, 1976.

Irvine, D. E. G. and B. Knights: *Pollution and the Use of Chemicals in Agriculture*, Ann Arbor Sci. Publ., Ann Arbor, 1974.

McVicar, M. H.: *Using Commercial Fertilizers. Commercial Fertilizers and Crop Production*, 4th ed., Interstate, Danville, Ill., 1978.

Pesticide Handbook-Entoma (yearly), Entomological Society of America, College Park, Md.

Quraishi, M. S.: *Biochemical Insect Control*, Wiley-Interscience, New York, 1977.

Ranney, M. W.: *Fertilizer Additives and Soil Conditioners*, Noyes, Park Ridge, N.J., 1978.

Scopes, N. and M. Ledieu: *Pest and Disease Control Handbook*, British Crop Protection Council, Lavenham Press, London, 1979.

Siegel, M. R. and H. D. Sisler (eds.): *Antifungal Compounds*, 2 vols., Marcel Dekker, New York, 1977.

Sittig, M.: *Pesticide Manufacturing and Toxic Materials Control Encyclopedia*, Noyes, Park Ridge, N.J., 1980.

Sittig, M.: *Fertilizer Industry: Processes, Pollution Control, and Energy Conservation*, Noyes, Park Ridge, N.J., 1979.

Capítulo 27

Fragancias, sabores y aditivos de alimentos

LA INDUSTRIA DE LOS PERFUMES[1]

La producción de perfumes, colonias y aguas de colonia, que se conocen conjuntamente como fragancias, ha sufrido cambios drásticos en los últimos 25 años, antes de los cuales los perfumeros se entrenaban al ser aprendices en laboratorios hasta que por medio del trabajo con materiales tradicionales en patrones bien definidos, lograban tener habilidad en hacer mezclas y combinaciones. Sólo de vez en cuando se producía un aroma nuevo y original, como Old Spice, que inmediatamente llamaba la atención de los consumidores. Poca gente se da cuenta de lo complejo que se ha vuelto la creación de una fragancia aceptable; requiere de conocimiento profesional, habilidad y experiencia, junto con una especialización para la resolución de problemas técnicos de la química sintética seguidas por pruebas de campo con consumidores. Este cambio se ha originado de cierto número de factores, por ejemplo: (1) incremento en el número de materias primas naturales y sintéticas; (2) la aparición de nuevos tipos de productos que necesitan fragancias; (3) innovaciones en el empaque, especialmente en aerosoles, cuya existencia era escasa antes de 1950, y en otras nuevas presentaciones como polvos perfumados, sabores de crema, geles, lociones y barras; (4) ampliación de vías y métodos de distribución, que comprenden ventas de puerta; y (5) un crecimiento extraordinario en artículos de tocador para hombre. Esta gran cantidad de descubrimientos contrasta con dos cambios principales que se llevaron a cabo con anterioridad, la introducción de los productos sintéticos y la obtención de aceites verdaderos por métodos mejorados.

El perfume toma su nombre de la palabra latina *perfumare* (llenar con humo), porque en su forma original se quemaba incienso en los templos egipcios. Los inciensos primitivos eran simples mezclas de especias finamente molidas que se mantenían comprimidas por medio de mirra o estoraque. El siguiente avance se llevó a cabo cuando se descubrió que si ciertas especias y flores se maceraban en grasa o aceite, la grasa o aceite podrían retener una parte de su principio odorífero. De esta forma se prepararon los ungüentos y fragancias de fama bíblica. Avicena médico árabe, descubrió la destilación al vapor de aceites volátiles. Durante su búsqueda de pociones médicas, encontró que las flores hervidas en un alambique con agua desprendían algunas

[1]ECT, 3d ed., vol. 16, 1982, p. 947.

de sus esencias al destilado. Las cruzados llevaron a Europa todo el arte y la destreza del Oriente en perfumería, así como la información sobre las fuentes de resinas, aceites y especies. René, perfumero de Catalina de Médicis, inventó muchas nuevas fragancias y en su tiempo libre fue uno de los más astutos y mortíferos envenenadores de los Médicis. Muchos de los más finos perfumes se importan de Francia. Las colonias clásicas tienen por lo menos 200 años de antigüedad y tienen su origen en Colonia, Alemania; tal vez las primeras importaciones fueron de este país. No fue sino hasta 1950 que la industria de Estados Unidos descubrió que la venta de los perfumes diluidos en alcohol era rentable.

USOS Y ECONOMÍA. Los embarques de fragancias eran de 1800 millones de dólares en 1981, y siguió en gran incremento ya que en 1974 fueron 320 millones de dólares. La popularidad de las fragancias masculinas ha tenido una gran contribución a este aumento sin duda alguna.

Las fragancias abarcan gran parte de la industria de los cosméticos y sólo las superan las cantidades empleadas en jabones y detergentes. Las fragancias se utilizan industrialmente para disimular, neutralizar y alterar el olor de varios productos, así como para crear un aroma especial, para objetos inodoros. Los casimires manufacturados en Escocia tienen ahora un toque Hindú por unas gotas de aceite de pachuli que se aplica a ellos. Los aromáticos, llamados a veces *reodorantes*, se agregan a ciertos productos de fábrica para eliminar el olor de cola o caseína, dejando el producto con un fino olor fresco; del mismo modo los productos de piel y papel se aromatizan en forma delicada para eliminar el olor de las materias primas. El olor del queroseno desaparece en los aerosoles para matar moscas; el olor a madera de cedro se logra al cubrir otras maderas con aceite de cedro que se obtiene como desecho en la manufactura de lápices. Enlatadoras, plantas de terminados de madera, plantas municipales de desecho y sistemas de procesamiento de alimentos, son otras áreas donde se emplean reodorantes. El olor de la pintura al secar se elimina por aceites esenciales y fijadores agregados al producto a granel en pequeñas cantidades. Los olores se han empleado con éxito para mejorar la apariencia ante el público, aunque no son esenciales para el uso final de los productos a los cuales se añaden.[2] Una pizca de acetato de bornilo evaporado en un sistema de aire acondicionado imparte al aire un agradable aroma campestre.

Compuestos

Un perfume se puede definir como cualquier mezcla de sustancias de olor agradable incorporadas en un vehículo adecuado. Al principio prácticamente todos los productos utilizados en perfumería eran de origen natural. Aun cuando el hombre comenzó a sintetizar materiales para este campo, se esforzó en imitar el olor más fino que se encontrara en la naturaleza. Sin embargo, en los últimos años ha existido una marcada tendencia para comercializar perfumes que no corresponden exactamente a algún aroma del reino vegetal, pero han tenido una amplia aceptación. Los perfumes modernos más finos no son sintéticos o naturales por completo. El mejor producto de es-arte es una sabia combinación de los dos, para aumentar las propiedades del perfum- natural, reducir el precio e introducir fragancias en los variados gustos de la actualidad. Un producto hecho sólo de materias sintéticas tiende a ser corriente y poco natural a causa de las impurezas en cantidades mínimas que definen y redondean el aroma de los olores naturales; sin embargo, es probable que ocurra un desarrollo de este tipo. El químico ha tenido éxito también al crear esencias de flores que no presentan esencias naturales o cuya esencia es demasiado costosa o muy volátil para hacer redituable su extracción. Son ejemplos de ello las lilas, lirios del valle y violetas. Los componentes de los perfumes son el vehículo o disolvente, el fijador y los elementos odoríferos.

[2]Mitchell et al., "Importance of Odor as a Nonfunctional Component," Odor Symposium,

VEHÍCULOS. El disolvente moderno para combinar y disolver los materiales del perfume es el alcohol etílico altamente refinado mezclado con cierta cantidad de agua que va de acuerdo con las solubilidades de los aceites empleados. Este disolvente, por su naturaleza volátil, ayuda a proyectar el aroma que transporta, es casi inerte a los solutos y no es demasiado irritante a la piel humana. El ligero olor del alcohol se elimina por la desodorización o por la "prefijación" del alcohol. Esto se logra al agregar una pequeña cantidad de resina benzoína o algún otro fijador resinoso al alcohol permitiendo que madure por una o dos semanas. El resultado es un alcohol casi inodoro, cuya crudeza natural se neutralizó por medio de las resinas.

FIJADORES. En una solución ordinaria de sustancias del perfume en alcohol, los materiales más volátiles se evaporan primero y el olor del perfume consiste en una serie de impresiones más que en el conjunto deseado; para superar esta dificultad se agrega un fijador. Se puede definir a los fijadores como sustancias de menor volatilidad que los aceites del perfume, que retardan y aun aceleran la velocidad de evaporación de varios componentes odoríferos. Los tipos de fijadores considerados son secreciones animales, productos resinosos, aceites esenciales y productos químicos sintéticos. Cualquiera de estos fijadores puede o no contribuir al olor del producto final, pero si lo hacen deben combinarse con la fragancia principal y complementaria.

Fijadores animales. De todos los productos animales, el que se emplea en mayor cantidad es el *castor* o *castóreo*, un exudado de color naranja pardusco de las glándulas perineales del castor. Entre los componentes odoríferos del aceite volátil de castor se encuentran: alcohol bencílico, acetofenona, *l*-borneol y castorina (un componente resinoso volátil de estructura desconocida).

La *civeta* es la secreción suave y grasosa de las glándulas perineales de los gatos de algalia, nativos de muchos países, y que se desarrollaron en Etiopía. Las secreciones se colectan cada cuatro días por cuchareo y se empacan para exportación en cuernos huecos. La civeta cruda es de olor desagradable por el escatol que contiene. Sin embargo, el olor a escatol desaparece con el paso del tiempo o por medio de una dilución y aparece el olor dulce y un tanto floral de la civetona, una cetona cíclica.

El *almizcle* es la secreción desecada de las glándulas prepuciales del venado del almizcle macho que se encuentra en el Himalaya. Su olor se debe a una cetona cíclica llamada *muscona*, que se encuentra presente en una cantidad de 0.5 a 2%. El almizcle, el más útil de los fijadores animales, imparte cuerpo y suavidad a una composición de perfume aun cuando se diluya, por lo que su propio olor es completamente eliminado. El almizcle se emplea por su propio valor en perfumes orientales densos.

El *ámbar gris* es el menos usado pero probablemente el más conocido de los fijadores animales. Es un cálculo o secreción emitida por algunas ballenas. El gris se obtiene al destazar la ballena capturada, o a partir de ballenas varadas en playas. Es de consistencia cerosa, se reblandece al llegar a 60°C y puede ser blanco, amarillo, café, negro o veteado como el mármol. Se compone de 80 a 85% de ambreína (alcohol tricíclico triterpénico), que se asemeja al colesterol y actúa en forma exclusiva como aglutinante, y de 12 a 15% de ámbar gris, que es el ingrediente activo. Se emplea como una tinción, que debe estar madura antes de utilizarse. El olor de la tinción es claramente rancio y tiene un poder de fijación bastante aceptable.

El *almizcle zibata* es el fijador animal más reciente, que se deriva de las glándulas de la rata almizclera de Louisiana. No fue sino hasta la Segunda Guerra Mundial que se comercializó. Alrededor del 90% del material más saponificable de las glándulas de la rata almizclera consiste en grandes moléculas de alcoholes cíclicos inodoros, que se convierten en cetonas y aumentan el olor característico del almizcle casi 50 veces; se puede usar en lugar del almizcle asiático o junto con él.

Fijadores resinosos. Los fijadores resinosos son exudados normales o patológicos de ciertas plantas, que son más importantes histórica que comercialmente. Son resinas duras, por ejemplo benzoína y goma; resinas más suaves, como por ejemplo, mirra y labdano; bálsamos moderadamente suaves, por ejemplo, bálsamo de Perú, bálsamo de Tolú, copiaba y stórax; oleorresinas, materiales aceitosos, por ejemplo, terpenos; extractos de resinas, menos viscosos, por ejemplo, ambreína. Todas estas sustancias, al prepararse para formar parte de un perfume, se disuelven y maduran por métodos transmitidos verbalmente. Si la solución se prepara en frío, la mezcla se llama *tintura*, si se requiere calor se llama *infusión*. El disolvente común es alcohol, algunas veces complementado por benzoato de bencilo o ftalato de dietilo. El *labdano* es la más importante de las gomas suaves; las hojas de una planta que crece en el área mediterránea exudan esta sustancia pegajosa. Un extracto de esta goma tiene un olor que recuerda al del ámbar gris y se conoce como *ambreína* y tiene una capacidad fijadora bastante buena. De las resinas vegetales más duras empleadas en perfumería, la *benzoína* es la más importante. La historia de la química tuvo una influencia ocasionada por esta sustancia. La fuente inicial de la benzoína fue Java, donde se llamaba *luban jawi*. A través de varias contracciones y modificaciones lingüísticas se volvió "banjawi", "benjui", "benzoi" "benzoína" y "benjamín". En los albores de la historia de la química orgánica un ácido aislado de esta goma se conoció después como *ácido benzoico*, a partir del cual se derivan todos los compuestos cuyo nombre comienza con benzo.

Fijadores de aceites esenciales. Algunos aceites esenciales se utilizan por sus propiedades fijadoras así como por su olor. Los más importantes son salvia, vetiver, pachuli, orris y sándalo. Estos aceites tienen puntos de ebullición más altos de lo normal (285 a 290°C).

Fijadores sintéticos. Ciertos ésteres de alto punto de ebullición relativamente inodoros se emplean como fijadores para sustituir algunos fijadores animales empleados. Entre ellos se encuentra el diacetato de glicerillo (259°C), ftalato de etilo (295°C) y benzoato de bencilo (323°C). Otros compuestos sintéticos se emplean como fijadores, aunque tienen un olor definido propio que contribuye a la composición en que participan. Algunos son:

Benzoato de amilo	Cetona de almizcle	Heliotropina
Fenilacetato de fenetilo	Ambrette de almizcle	Hidroxicitronelal
Ésteres de alcohol cinámico	Benzofenona	Indol
Ésteres de ácido cinámico	Vainillina	Escatol
Acetofenona	Cumarina	

SUSTANCIAS FRAGANTES La mayor parte de las sustancias fragantes de uso común en perfumería puede incluirse en uno de los siguientes grupos: (1) aceites esenciales, (2) aislados y (3) productos químicos sintéticos a semisintéticos.

Aceites esenciales.[3] Los aceites esenciales se pueden definir como aceites volátiles odoríferos de origen vegetal (Tabla 27.1). Sin embargo, se debe hacer una distinción entre aceites naturales de flores obtenidos por enflurage o extracción por disolventes y aceites esenciales que se recuperan por destilación. A los aceites destilados les puede faltar algún componente que no sea lo suficientemente volátil o que se pierda durante la destilación. Dos ejemplos notables de ello son el aceite de rosas, en el cual el alcohol feniletílico se pierde en la porción acuosa del destilado, y el aceite de azahar, en el cual el aceite destilado contiene una cantidad mínima de antranilato de metilo, mientras que el aceite extraído de la flor puede contener tanto como una sexta parte de este componente.

Los aceites esenciales son en su mayor parte insolubles en agua y solubles en disolventes orgánicos, aunque una buena parte del aceite se alcanza a disolver en agua para proporcionar un intenso olor a la solución, como en el caso del agua de rosas y del agua de azahar. Estos aceites tienen la volatilidad suficiente para destilarse intactos en la mayor parte de los casos y también son volátiles con vapor. Varían desde color amarillo o café hasta incoloros. Un aceite esencial generalmente es una mezcla de compuestos, aunque el aceite de gaulteria es salicilato de metilo casi puro. Los índices de refracción de los aceites son altos, con un promedio de 1.5. Estos aceites muestran una gran variedad de actividad óptica y rotan en ambas direcciones.

---

[3] "Esencial" no significa "lo más necesario", sino la característica concentrada o quinta esencia de un sabor natural o fragancia. *International Standardization of Essential Oils* Committee ISO TC54 publishes standards. Véase *Cosmet. Perfum.* 90 (2) 86 (1975).

Tabla 27.1 Aceites esenciales importantes

Nombre del aceite	Fuentes geográficas importantes	Métodos de producción	Parte de la planta utilizada	Componentes principales
Almendra amarga	California Marruecos	Vapor	Semillas	Benzaldehído 96-98%, HCN 2-4%
Laurel	Indias orientales	Vapor	Hojas	Eugenol, 50%
Bergamota	Sur de Italia	Exprimido	Piel	Acetato de linalilo,40%; linalol, 6%
Alcarabea	Norte de Europa, Holanda	Vapor	Semillas	Carvona 55%, d-limoneno
Casia (canela China)	China	Vapor	Hojas y varas	Aldehído cinámico, 70%
Cedro	Norteamérica	Vapor	Madera de cedro rojo	Cedreno, cedral
Canela	Ceilán	Vapor	Corteza	Aldehído cinámico, eugenol
Citronela Java	Java, Ceilán	Vapor	Herbaje	Geraniol, 65%, citronelal
Clavo	Zanzíbar, Madagascar, Indonesia	Vapor	Brotes (clavos)	Eugenol, 85-95%
Cilantro	Europa Central Rusia	Vapor	Fruto	Linalol, pineno
Eucalipto	California, Australia	Vapor	Hojas	Cineol (Eucaliptol), 70-80%
Geranio	Países Mediterráneos	Vapor	Hojas	Ésteres de geraniol, 30%, citronelol
Jazmín	Francia, Egipto, Italia	Pomada fría	Flores	Acetato de bencilo, linalol y sus ésteres
Lavanda	Área mediterránea	Destilación	Flores	Linalol
Limón	California, Sicilia	Expresión	Piel	*d*-Limoneno, 90%; citral, 3.5-5%
Naranja dulce	Florida, California, área mediterranea	Exprimido, destilación	Piel	*d*-Limoneno, 90%
Menta	Michigan, Indiana, etc.	Vapor	Hojas y ápices	Mentol, 45-90%, y sus ésteres
Rosa	Bulgaria, Turquía	Vapor, disolvente, enflurage	Flores	Geraniol y citronelol, 75%
Sándalo	India, Indias orientales	Vapor	Madera	Santalol, 90%; ésteres 3%
Hierbabuena	Michigan, Indiana	Vapor	Hojas	Carvona, 50-60%
Tuberosa	Francia	Enflurage, extracción por disolventes	Flores	Aceite tuberoso
Gaulteria	Este de Estados Unidos	Vapor	Hojas	Salicilato de metilo, 99%
Ylang-ylang	Madagascar, Filipinas	Vapor, extracción por disolventes	Flores	Ésteres, alcoholes

FACULTAD DE C... BIBLIOTECA ...

Los compuestos disueltos en aceites esenciales se pueden clasificar como sigue:

1. **Ésteres.** Principalmente de ácido benzoico, acético, salicílico y cinámico
2. **Alcoholes.** Linalol, geraniol, citronelol, terpinol, mentol, borneol
3. **Aldehídos.** Citral, citronelal, benzaldehído, cinamaldehído, aldehído cumínico, vainillina
4. **Ácidos.** Benzoico, cinámico, mirístico, isovalérico todos en estado libre
5. **Fenoles.** Eugenol, timol, carvacrol
6. **Cetonas.** Carvona, mentona, pulegona, irona, fenchona, tujona, alcanfor, metilnonil cetona, metil heptenona
7. **Esteres.** Cineol, éter interno (eucaliptol), anetol, safrol
8. **Lactonas.** Cumarina
9. **Terpenos.** Canfeno, pineno, limoneno, felandreno, cedreno
10. **Hidrocarburos.** Cimeno, estireno (feniletileno).

En los sistemas vivos los aceites esenciales probablemente se relacionan con el metabolismo, fertilización o protección de los enemigos. Alguna o todas las partes de la planta puede contener alcohol. Los aceites esenciales se encuentran en brotes, flores, corteza, hojas, tallos, frutos, semillas, madera, raíces y rizomas, y en algunos árbole en exudados oleorresinosos.

Los aceites volátiles se pueden obtener de las plantas por varios métodos:[4] (1) por el acto de exprimir, (2) por destilación, (3) por extracción con disolventes volátiles, (4) por enflurage y (5) por maceración. La mayor parte de los aceites se obtiene por destilación, generalmente con vapor, pero ciertos aceites se pueden dañar con altas temperaturas. Los aceites cítricos destilados son de calidad inferior por lo tanto se obtienen al exprimir. Para ciertas flores que no liberan aceite por destilación o lo hacen con deterioración del aceite, se emplean los tres últimos métodos. Sin embargo, la extracción con disolventes volátiles, un proceso relativamente reciente, ha sustituido a la maceración (extracción con grasas calientes) para todos los propósitos prácticos y está reemplazando al enflurage. La extracción por disolventes es el proceso más avanzado en cuanto al aspecto técnico y produce olores verdaderamente característicos, pero es más costoso que la destilación.

La destilación casi siempre se efectúa con vapor. Las flores y hierbas se cargan normalmente en el alambique sin preparación. Las hojas, raíces jugosas y varas se cortan en trozos pequeños. Los materiales secos se pulverizan. Las maderas y raíces fuertes se cortan en pequeños pedazos o se astillan mecánicamente. Las semillas y bellotas se alimentan a través de rodillos quebradores por un espacio suficiente sólo para romperlas. Las bayas se cargan en su estado natural, ya que el calor de destilación pronto desarrolla suficiente presión para romper su integumento. Los alambiques empleados en las fábricas son de cobre, cobre estañado o acero inoxidable de alrededor de 2300 L de capacidad. Además tienen condensadores de varios tipos, de los cuales los tubulares son lo más eficientes, y un separador para dividir la capa oleosa de la acuosa. Aunque se emplean canastas desprendibles para contener el material por destilarse, parece que

[4]Dorland and Rogers, *The Fragrance and Flavor Industry*, Dorland, Mendham, N.J., 1977.

el mejor procedimiento es construir el alambique con una sola placa perforada falsa, descansando justamente arriba del fondo. Por debajo de este fondo falso se encuentran espirales de vapor tanto cerradas como perforadas. Al operar estos recipientes, la carga se calienta por vapor en los tubos cerrados y abiertos, realizándose así una destilación de vapor muy económica. La capa acuosa del condensado con frecuencia contiene en solución componentes valiosos como es el caso de los aceites de rosas y de azahar, y por lo tanto se bombea nuevamente hacia el alambique como suministro parcial del agua necesaria. La destilación de vapor generalmente se lleva a cabo a presión atmosférica: si los componentes del aceite pueden sufrir hidrólisis, el proceso se efectúa a presión reducida. Gran parte de la destilación de aceites esenciales se realiza en el sitio de recolección en alambiques muy toscos. Estos alambiques son tambores de aceite o cazuelas de cobre transformados y equipados con tubos condensadores que pasan a través de una tubería de agua. Se cargan los materiales y agua en el alambique y los materiales secos, extraídos en destilaciones anteriores, se queman a fuego directo para proporcionar calor. Su eficiencia es baja, y el aceite se contamina con productos de pirólisis como acroleína, trimetilamida y sustancias derivadas de la creosota. Los aceites crudos obtenidos de alambiques algunas veces se tratan nuevamente antes de su uso por rectificación al vacío, por congelación fraccionaria (por ejemplo, mentol de pimienta japonés), por lavados con hidróxido de potasio para eliminar ácidos libres y compuestos fenólicos, para eliminar aldehídos y cetonas deseados o no deseados a través de la formación de compuestos de adición de sulfito o por formación de productos insolubles específicos, como la reacción de cloruro de calcio con geraniol.

Al *exprimir* por máquinas puede producirse un aceite casi idéntico al producto exprimido a mano y es el método aplicado en forma comercial. De los procesos de exprimir a mano, el proceso de esponja es el más importante, ya que produce el aceite de mayor calidad. Aquí la fruta se parte, y la piel se monda y se sumerje por varias horas; cada cáscara se prensa contra una esponja y el aceite se absorbe en ella, que se exprime periódicamente. Una persona puede preparar sólo 680 g de aceite de limón por día siguiendo este método, aún se practica, especialmente en Sicilia.

Enflurage. El proceso de enflurage es un proceso de extracción de grasas en frío que se aplica sólo en algunos tipos de flores delicadas (jazmín, tuberosa, violeta, etc.) y que produce aceites que de ninguna forma se podrían obtener por destilación. En el caso de jazmín y tuberosa, las flores cortadas continúan produciendo perfume mientras siguen vivas (cerca de 24 h). La grasa o base consiste en una mezcla altamente purificada de una parte de sebo y dos partes de manteca, con 0.6% de benzoína como conservador. Este método ya no se emplea de modo comercial.

Extracción con disolventes volátiles. El factor más importante para lograr el éxito en este método es la selección del disolvente. El disolvente debe (1) ser selectivo esto es, disolver rápida y totalmente los componentes odoríferos, con sólo una parte mínima de materia inerte, (2) tener un bajo punto de ebullición, (3) ser químicamente inerte al aceite, (4) evaporarse completamente sin dejar cualquier residuo odorífero, (5) ser de bajo precio y, de ser posible, no inflamable. Se han empleado muchos disolventes, pero el mejor es el éter de petróleo altamente purificado y el benzeno es el que le sigue. El primero se prepara por rectificación repetida y tiene un punto de ebullición no mayor de 75°C. Cuando se utiliza benceno, se purifica en especial por cristalización repetida. El *equipo de extracción* es complicado y relativamente costoso: consiste en alam-

biques para fraccionar el disolvente, baterías para extraer las flores y recipientes para concentrar las soluciones de aceites florales. Los dos tipos de extractores usados son el estacionario y el rotatorio.

En el proceso rotatorio el aceite se extrae a *contracorriente*. Los tambores de 1325 L con chaquetas para vapor giran en un eje horizontal y se dividen en compartimientos por placas perforadas situadas en ángulo recto al eje. Se cargan alrededor de 135 kg de flores al primer tambor junto con 575 L de éter de petróleo que ya ha sido pasado por los otros dos tambores. El tambor y su contenido se rotan en frío por una hora y por media hora adicional con vapor en el enchaquetado. El disolvente saturado se bombea a la marmita de recuperación y las flores del tambor se tratan dos veces más, la segunda vez con el disolvente una vez usado y la última con disolvente fresco de la marmita de recuperación. Las flores extraídas se secan con vapor para recuperar el disolvente de impregnación. Cerca del 90% del disolvente se evapora a presión atmosférica y el resto se elimina con vacío. Después de que el disolvente se elimina en cualquier proceso, el residuo semisólido contiene el aceite esencial, junto con una variedad de ceras, resinas y material colorante de los brotes. Esta masa pastosa se conoce con el nombre de *concreto*. A su vez, se trata con alcohol frío en el cual la mayor parte de las ceras y resinas son insolubles. La pequeña cantidad de material indeseable disuelto se elimina al enfriar la solución a −20°C y con una filtración posterior. El líquido final contiene el aceite esencial y algunos colores de las flores solubles en éter y se conoce como un *extracto*. Cuando el alcohol se ha eliminado, permanece un *absoluto*.

En algunos aceites existe una gran cantidad de *terpenos*. Esto sucede especialmente con los aceites de limón y naranja, que contienen hasta 90% de *d*-limoneno en su composición normal. No sólo son de poco valor los terpenos y sesquiterpenos para la fuerza y carácter de los aceites, sino que también se oxidan y polimerizan rápidamente en reposo para formar compuestos de un sabor fuerte semejante a la trementina. Además, los terpenos son insolubles con la baja intensidad del alcohol empleado como disolvente, por lo que forman soluciones oscuras que se aclaran con dificultad. De aquí que sea deseable eliminar los terpenos y sesquiterpenos de muchos aceites. Este tipo de aceites, por ejemplo el de naranja, es 40 veces más fuerte que el original y produce una solución transparente en el acohol diluido El aceite tiene ahora una muy pequeña tendencia a enranciarse, aunque no tiene la frescura del original. Estos aceites tratados se etiquetan "lts" (libre de terpenos y sesquiterpenos). Debido a que cada aceite tiene una composición diferente, la *desterpenación* requiere un proceso especial. Se pueden aplicar dos métodos, ya sea la eliminación de terpenos, sesquiterpenos y parafinas por destilación fraccionada a presión reducida, o la extracción de los compuestos oxigenados más solubles (principales portadores del olor), con alcohol diluido u otros disolventes.

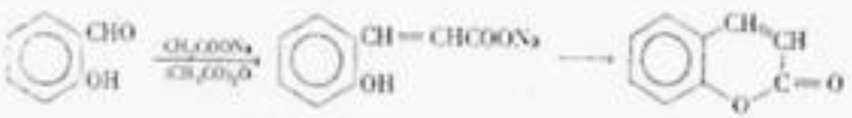
Es muy común la práctica de adulteración o falsificación en este campo, a causa de la naturaleza compleja y los altos precios que tienen muchos aceites esenciales. Estos productos de adulteración al principio fueron muy difíciles de detectar en la mayoría de los casos ya que, hasta lo posible, se emplea una mezcla de adulterantes que no cambie las propiedades físicas del aceite. Los agentes comúnmente más utilizados son alcohol, aceite de cedro, trementina, terpenos, sesquiterpenos y petróleos líquidos de baja gravedad específica. Con la aparición en el mercado de muchos ésteres de glicol y glicerol se ha incrementado la dificultad de detección, ya que estos com-

puestos son incoloros y prácticamente inodoros y se puede hacer una combinación adecuada para simular cualquier especificación de gravedad específica e índice de refracción del aceite que se trata de adulterar. La moderna aplicación de la cromatografía de gases (CG) ha hecho detectar fácilmente aun pequeñas cantidades de agentes adulterantes. El aceite de rosas se puede falsificar con geraniol o una mezcla de geraniol y citronelol; algarroba y aceite de abedul dulce se mezclan con grandes cantidades de salicilato de metilo sintético, y el aceite de limón se adelgaza considerablemente con citral que proviene del aceite de hierba de limón.

Aislados. Los aislados son compuestos químicos puros cuya fuente es un aceite esencial u otro material perfumante natural. Algunos ejemplos importantes son eugenol de aceites de clavo, pineno de la trementina, anetol del aceite de anís y linalol del aceite de linaloa (*bois de rose*).

COMPUESTOS SINTÉTICOS Y SEMISINTÉTICOS EMPLEADOS EN PERFUMES Y SABORES.[5] Cada vez más los componentes de perfumes y sabores se preparan mediante procedimientos de síntesis química. Las composiciones en las que predominan compuestos sintéticos ahora participan con más del 50% de las fragancias empleadas en perfumes. Algunos componentes son sintetizados químicamente a partir de un aislado o algún otro material inicial y se clasifican como semisintéticos. Algunos ejemplos son vainillina, preparada a partir de eugenol del aceite de clavo; ionona de citral de aceite de hierba de limón y terpineol, de trementina y aceite de pino. Algunos de los compuestos sintéticos más importantes se analizan más adelante. Los ejemplos presentados son agrupados según la conversión química más importante.

Procesos de condensación.[6] *(Fig. 27.1).* La *cumarina* se encuentra en la haba tonca y otras 65 plantas, pero la fuente comercial es por vía sintética. Se emplea como agente fijador y de realzado para aceites esenciales y productos de tabaco, es un agente que disimula los olores desagradables de productos industriales. El producto sintético se puede praparar[7] de varias formas. Un método emplea la reacción de Perkin:



Salicilaldehído, anhídrido acético y acetato de sodio se ponen a reflujo de 135 a 155°C. La mezcla de reacción se enfría y lava. La cumarina se recobra por extracción de disolventes o destilación. Otros métodos importantes para la obtención de cumarina requieren de *o-cresol* como material inicial o la síntesis de Hassmann-Reimer, donde se produce ácido cumarín-3-carboxílico como intermediario. Más de 45O OOO kg se producen por año.

[5]Poucher, *Perfumes, Cosmetics and Soaps*, vol. II, Wiley, New York, 1974; Clark and Grande, Study of Odor Variation with Structural Change, *Cosmet. Perfum.* **90** (6) 58 (1975); Chemicals from Trees, *CHEMTECH*, **5** 236 (1975).

[6]Process-Studded Plant: Key to Fragrance, *Chem. Eng.* **65** (4) 112 (1958).

[7]ECT, 3d ed., vol. 7, 1979, p. 196.

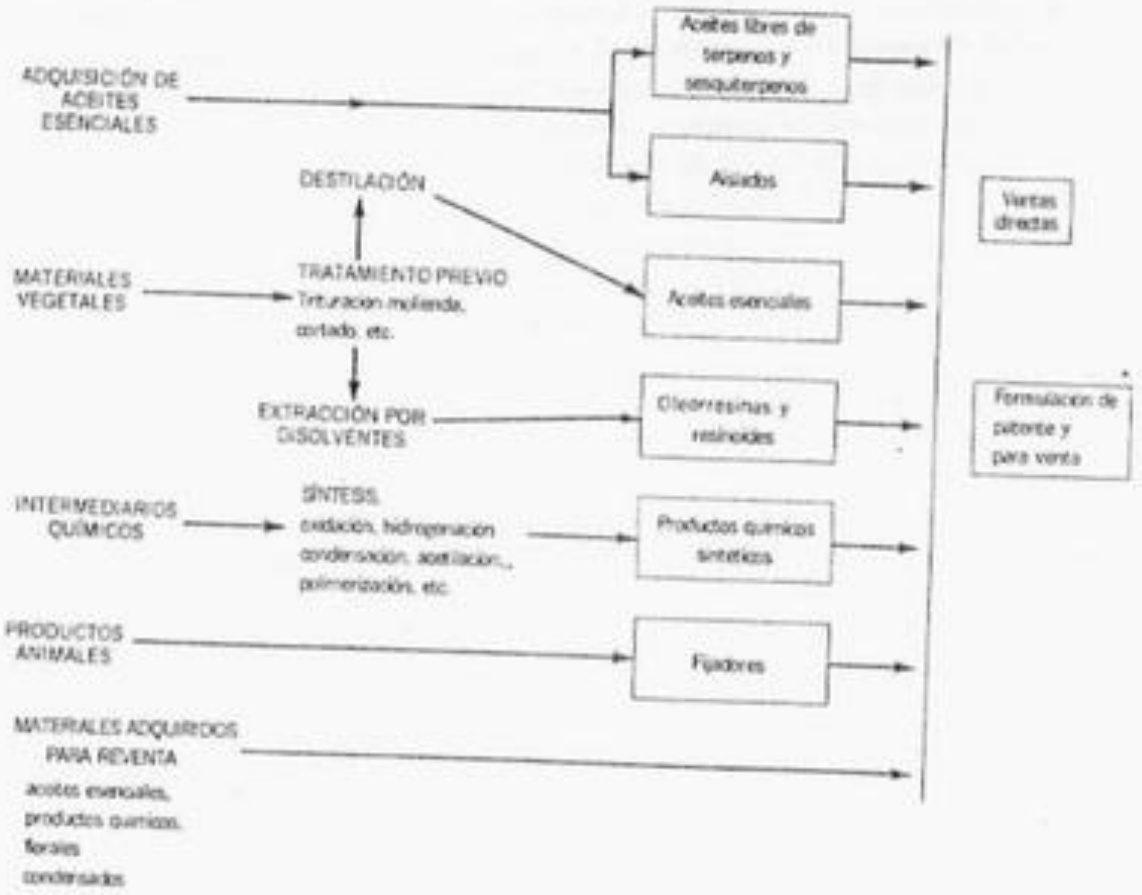
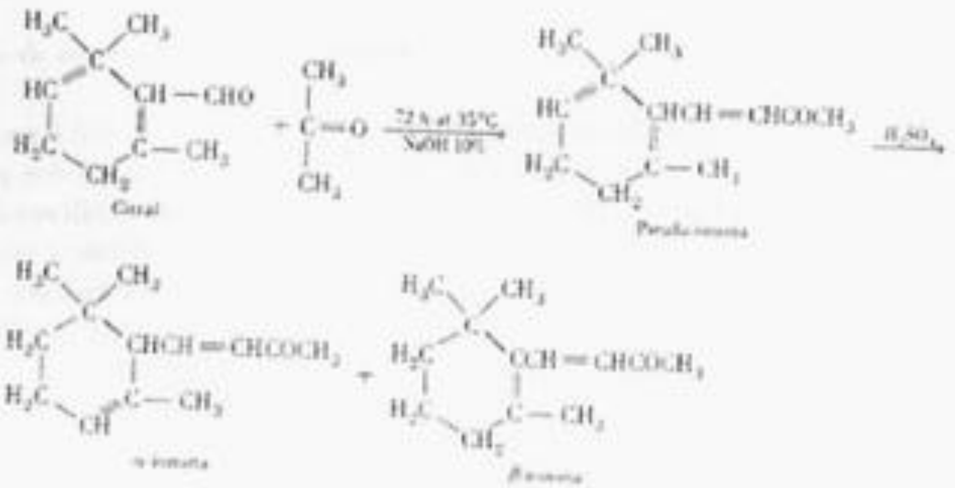


Fig. 27.1. Diagrama de flujo para la manufactura de materiales para perfumes y sabores [*Ind. Eng. Chem.* **53** *(6) 422 (1961); courtesy of Fritzsche Bros.*]

El oxido de difenilo o *éter* se emplea bastante en las industrias del jabón y del perfume por su gran estabilidad y fuerte olor a geranio. El óxido de difenilo se obtiene como subproducto de la manufactura de fenol a partir de clorobenceno y sosa caústica.

$$2C_6H_5OH = C_6H_5OC_6H_5 + H_2O$$

La *ionona* y sus homólogos poseen un olor a violeta, por lo que constituye la base de los perfumes de violeta. Sin embargo, estos compuestos son indispensables para los perfumes finos, y sólo unos cuantos no contienen una pequeña cantidad de iononas por lo menos. Se producen cerca de 225 000 kg de iononas al año. A causa del alto precio del aceite natural de violeta, este fue uno de los principales aceites esenciales sintetizados, aunque se ha encontrado en algunas plantas de sombra. Las propiedades odoríferas de la ionona se deben a la presencia de *dl*-α-ionona y β-ionona. Su producción comprende dos pasos: primero la seudo-ionona se prepara por la condensación de citral que proviene de aceite de hierbas de limón; por la adición de un ácido se cierra el anillo y la ionona comercial se purifica por destilación. Las iononas comerciales generalmente son mezclas en las cuales una mezcla predomina sobre otra, aunque algunas veces se hacen separaciones por medio de bisulfitos.



El *aldehído cinámico* tiene un olor a canela. Se debe proteger del aire ya que se oxida fácilmente a ácido cinámico. A pesar de que este aldehído se obtiene de aceites de casia chinos, se sintetiza por acción de un álcali en una mezcla de benzaldehído y acetaldehído (Fig. 27.2). Se producen aproximadamente 365 000 kg por año.

$$C_6H_5CHO + CH_3CHO \xrightarrow{NaOH} C_6H_5CH{:}CHCHO + H_2O$$

Este y la mayor parte de los productos para fragancias se debe purificar, por ejemplo, por fraccionación al vacío (Fig. 27.3).

Procesos de esterificación. El *benzoato de bencilo* tiene un ligero olor aromático, hierve entre 323 y 324°C y es un fijador y saborizante. Se prepara naturalmente en bálsamos (Perú, Tolú) pero se fabrica de manera comercial por esterificación de ácido benzoico con alcohol bencílico o por la reacción de Cannizzaro con benzaldehído.

Dos ésteres del *ácido salicílico* (ácido *o*-hidroxibenzoico) tienen gran importancia comercial en las industrias del perfume y del sabor. Alrededor de 160 000 kg de *salicilato de amilo* se emplean por año en gran cantidad de perfumes, por su calidad perdurable y bajo precio, y cerca de 1.8×10^6 kg de *salicilato de metilo* (aceite de gaulteria sintético) se consumen al año como agentes saborizantes. Estos ésteres se preparan como sigue: se hacen reaccionar dióxido de carbono y fenato de sodio bajo presión para obtener la sal del ácido fenilcarbónico; por medio de un calentamiento entre 120 y 140°C. Esta sal se isomeriza para formar salicilato de sodio. Los ésteres se preparan a partir del ácido y del alcohol adecuados.

El *acetato de bencilo* ($C_6H_5CH_2OCOCH_3$) es otro éster de extenso uso por su bajo costo y olor floral. Las industrias del jabón y del perfume compran cada 450 000 kg. Se prepara por la esterificación de alcohol bencílico, o por calentamiento con anhídrido acético o ácido acético y ácidos minerales. El producto se purifica por medio de un tratamiento con ácido bórico y se destila, resultando con una pureza de 98%. Se emplean grandes cantidades de *alcohol bencílico* en productos farmacéuticos, laqueados, etc. (1.8×10^6 kg al año). Este alcohol tiene un olor más débil que sus ésteres. Se prepara por la hidrólisis de cloruro de bencilo.

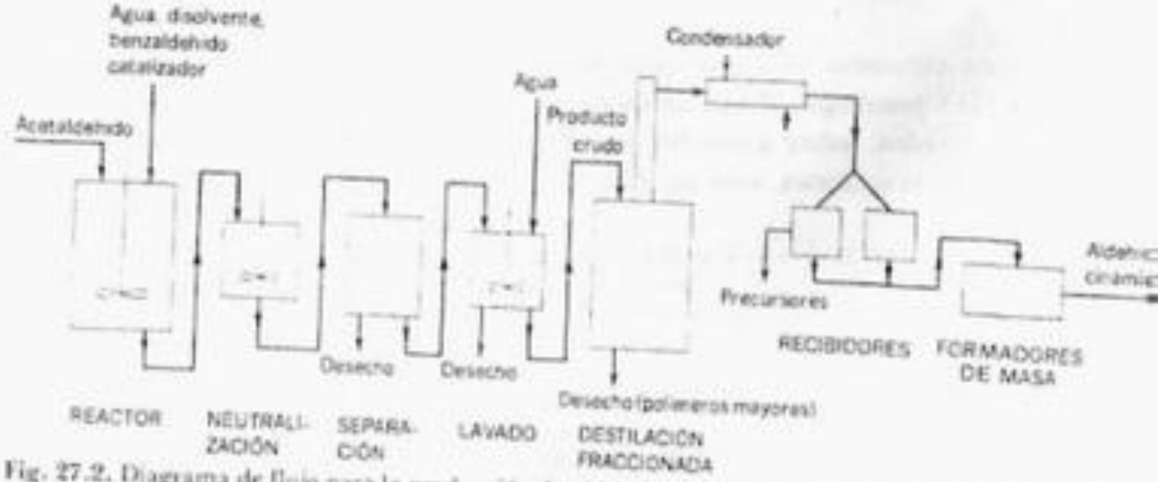


Fig. 27.2. Diagrama de flujo para la producción de aldehído cinámico por condensación aldólica. (*Fritzsche Bros., Inc.*)

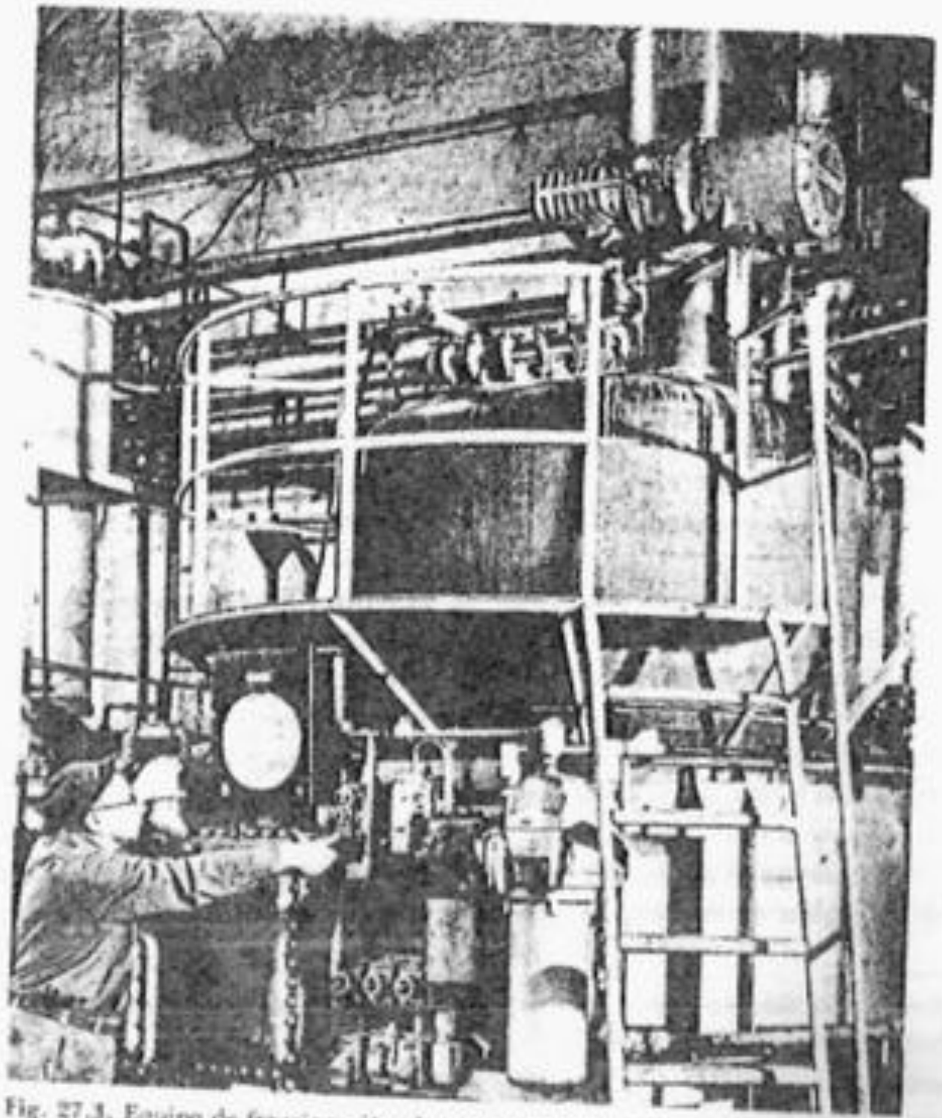
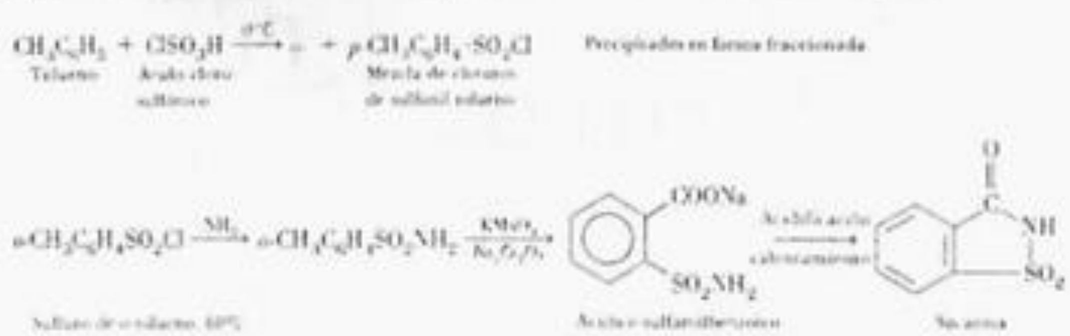
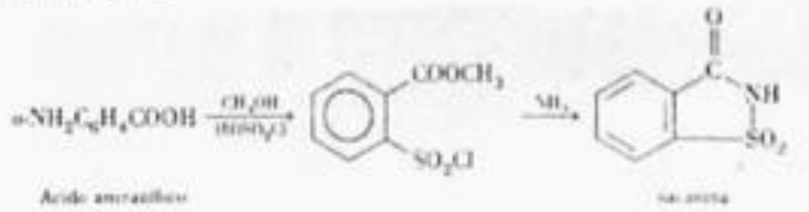


Fig. 27.3. Equipo de fraccionación al vacío a alta temperatura. (*Fritzsche Bros., Inc.*)

ridad para consumo humano, pero no se obtuvieron conclusiones definitivas.[11] En 1977 la FDA restringió el uso de sacarina, decisión que se tomó a partir de datos de prueba limitados, sobre animales de laboratorio. La sacarina se produce empleando las siguientes reacciones, con un 90% de rendimiento en el último paso.



Se dice que una síntesis que se realiza a partir de ácido antranílico proporciona un producto menos amargo.



Procesos diversos. El *aspartame*,[12] 1-aspartil-1-fenilalanina, es 200 veces más dulce que el azúcar. Recientemente obtuvo aprobación de la FDA para su uso en algunos alimentos y bebidas gaseosas. Ahora compite en el mercado de los endulzantes no nutritivos contra la sacarina, que ha estado en este mercado por varios años.[13] La reglamentación que exige una etiqueta de advertencia en los alimentos con sacarina expiró en 1983 y a menos de que se haya ampliado, el aspartame será el único endulzante no nutritivo aceptado en el mercado. El consumo anual de sacarina es de cerca de 7 g per cápita, y la producción es de 3 a 4 $\times$ 10^3 t/año por lo que se puede observar que el mercado es extenso.[13a] Una combinación de sacarina y aspartame es más dulce que cualquiera de los dos compuestos solos y el aspartame no tiene un gusto objetable como la sacarina. Sin embargo el aspartame no es muy estable al calor y líquidos, pero retiene su sabor dulce en bebidas gaseosas por unos seis meses.

Los *terpineoles* se encuentran entre los compuestos sintéticos más económicos y se utilizan a gran escala en jabón por sus olores a maderas y a flores. Antes todos los terpineoles se fabricaban de aceite de trementina, que se compone de α-pineno en su mayor parte, pero últimamente el aceite de pino ha sido una fuente importante. Los terpineoles se pueden obtener de manera directa en un proceso de un solo paso a partir

[11] National Academy of Science Report No. PB-238137/AS, 1975 (available from National Technical Information Service, Springfield, Va.).

[12] For saccharin and aspartame, *Food Eng.* 54 (7) 77 (1982).

[13] Sugar Substitutes Seek Sweet Smell of Success, *Chem. Eng. News* 52 (44) 37 (1974), *Food Eng.* 46 (8) 27 (1974).

de una reacción de pineno con ácido sulfúrico y acetona, durante 6 h entre 35 y
El producto se purifica por destilación fraccionada. El método de dos pasos pre
una ventaja, en que la purificación del producto intermedio, hidrato de terpin
más fácil que la del terpineol. El hidrato de terpina se forma al hacer reaccionar
no con ácido sulfúrico diluido y un agente emulsificante. El hidrato purifica
deshidrata para convertirlo en terpineol con ácidos carboxílicos oxigenados. Los
neoles se separan del aceite de pino por destilación fraccionada.

El *mentol* se ha extraído por mucho tiempo en la forma de levo a partir de
de menta japonesa y se ha utilizado en cigarrillos y muchos otros productos con
sabor refrescante antiséptico. La Glidden Co. sintetiza la forma pura ópticamen
tiva a partir de β-pineno (que se obtiene de trementina).[14] Este compuesto se hid
na e isomeriza y deshidrogena para formar β-citronelal. Una conversión catalític
duce isopulegol, y una hidrogenación, 1-mentol, después de una destilación fracc
da y cristalización.

Los *acetales de aldehídos* tienen un olor que difiere muy poco de los aldehídos
ro tienen una gran resistencia a los álcalis. De aquí que estos acetales se empleen c
bones que sean muy difíciles de perfumar.

Formulación de perfumes

Un ejemplo real de un perfume compuesto similar a un producto conocido (T
27.2) indica los componentes que se han expuesto y muestra su uso en un prod
combinado. Los olores primarios se forman de eugenoles, metil ionona y aceite be
mota. A pesar de que la formulación dada en la tabla tiene pocos componentes,
sola fragancia puede contener entre 50 y 100 compuestos y subcompuestos difere
de hecho, no es extraño que se usen 300 ingredientes. Para la producción de perfu
se pueden encontrar aproximadamente 500 aceites naturales y 3000 sintéticos.[15]

[14] Chemicals from Trees, *CHEMTECH* 5 (4) 235 (1975).

[15] Aerosols; Fragrance Front-Runners, *Chem. Week* 86 (1) 24 (1960).

Tabla 27.2 Composición de un perfume

Componente	Gramos	Componente	Gramo
Aceites esenciales		Sintéticos	
Sándalo	10	Cumarina	27.5
Bergamota	117.5	Vainillina	20
Ylang-ylang	40	Acetato de bencilo	30
Aceite de *petigrain*	10	Oleorresina, opopanax	2.5
Flor de naranjo	10	Bálsamos (resinoides)	
Rosas	15	Tolú	5
Jazmín absoluto	20	Perú	7
Aislados		Benzoína	70
Eugenol (de aceite de clavo)	90	Fijador animal, tintura de castor, 1:10	12.5
Sandalol (de sándalo)	15	Fijadores sintéticos	
Semisintéticos		Almizcle, cetona	32.5
Isoeugenol (a partir de eugenol)	110	Almizcle ambrette	12.5
Heliotropina (a partir de safrol)	15	Vehículo, alcohol etílico	450kg
Metil ionona (a partir de citral)	237.5		

Tabla 27.3 Tipos de perfumes

Clasificación	Productor	Nombre comercial
Floral Franco	Cory	Muguet des Bois
Aroma floral	Revlon	Charlie
Floral aldehídico	Chanel	Chanel 5
Oriental	Cory	L'origon
Chipre	Factor	Acquamarine
Maderas	Jovan	Sport Scent
Verde	Shulton	Old Spice Herbal
Cítrico	Jovan	Eua Fresch
Cougete	Dana	20 Carats
Canoe	Faberge	Brut
Almizcle	Jovan	Musk Oil
Especias	Shulton	Old Spice

CALIDAD DE LA FRAGANCIA. Gran parte de las compañías de perfumes de Estados Unidos no manufacturan sus propios aromas; por lo general importan aceites florales naturales y tienen sus fragancias sintéticas desarrolladas por casas de productos aromáticos. Al aumentar la habilidad y recursos de los formuladores de perfumes con base en la investigación y experiencia, se desarrollan nuevos equipos para identificar los componentes de fragancias, aun en pequeñísimas cantidades, como espectrógrafos de infrarrojo y ultravioleta y cromatógrafos. Con el tiempo, este tipo de instrumentación se perfeccionará para acelerar la producción, pero en la actualidad se sabe que el olfato del formulador es el mejor recurso para elegir una combinación creativa de ingredientes exóticos. Aun él o ella no saben precisamente la causa de que una formulación tenga éxito mientras que varios cientos de otras puedan fallar. Además, después de varios meses de prueba para lograr un objetivo, a un grupo de consumidores podría no gustarles el producto. Por medio de pruebas como gravedad específica, rotación óptica, índice de refracción, número ácido y número éster, se asegura una alta calidad de lote a lote. Para tener éxito total, "el nombre, empaque y publicidad deben estar acordes" con el producto.

El efecto psicológico del olor se usa al principio para aumentar la atracción del cliente. Más tarde, disminuye permaneciendo sólo la parte inodora en buena cantidad. Una compañía de seguros aumentó sus ventas de seguros contra incendios de la noche a la mañana al distribuir papeletas de publicidad tratadas para simular el olor de un edificio incendiado con gente. Ahora se perfuman todos los tipos de papel para aumentar las ventas. La tabla 27.3 lista los principales tipos de perfume.

LA INDUSTRIA DE LOS SABORES

Sólo existen cuatro sabores básicos que pueden detectar las terminales nerviosas de las papilas gustativas de la lengua: *dulce, agrio, salado y amargo.*[18] Sin embargo, el gusto

[18] Hornstein and Teranishi, The Chemistry of Flavor, *Chem. Eng. News* **45** (32) 93 (1967).

papilar incluye la combinación de estos cuatro estímulos básicos a la par con c centraciones odoríferas. Por ejemplo, la manzana tiene un sabor agrio, con cie amargor a causa de los taninos. La primera sensación recibida de una manzana se be al olor de acetaldehído, formato de amilo, acetato de amilo y otros ésteres presen en la porción volátil. Los principios de la mezcla de perfumes también se mantien para la preparación de sabores. Las esencias que proporcionan mejores sabores son de productos naturales alterados, y reforzados cuando es necesario por los sintétic Además de utilizarse alcohol como vehículo se emplean también glicerina y alcoh isopropílico para las preparaciones líquidas; y emulsiones de gomas blandas, con tragacanto y acacia (goma arábica), para pastas. Se emplean fijadores, especialmen vainillina y cumarina; los de origen animal se usan muy poco. Muchos aceites ese ciales tienen aplicaciones en la industria de los sabores siendo los más comunes l aceites de especias, aceites cítricos, menta y hierbabuena. Casi todos los productos si téticos para perfumes tienen aceptación, además de algunos preparados especialmen para sabores. Los ésteres de alcohol etílico, metílico, amílico, propílico y bencílico c ácidos acético, propiónico, butírico, salicílico, caproico, fórmico, valérico y antranil co se usan bastante para caracterizar sabores de frutas. Como sucede con los perfum florales, muchas entidades químicas proporcionan la base para los aromas frutales in dividuales. La γ-lactona de ácido undecilénico es una representación verdadera de fresco olor de una pera recién cortada. Una base para sabor a fresa es el éter etílic del ácido metilfenilglucídico, aunque no tiene un efecto verdadero y proporciona u sabor ligeramente artificial. El anetol tiene un sabor de anís y orozuz el acetato de ben cilo sabe a frambuesa o cereza, y el caproato de alilo se usa para sabores de piña. Otro compuestos comunes empleados para dar sabor son el cinamaldehído (canela), diace tilo (mantequilla), mentol (menta) y acetato de isoamilo (plátano).

Concentrados de fruta natural

Aunque los olores esenciales empleados para saborizar son del mismo grado y fuente que los utilizados para perfume, los sabores frutales se manejan en una forma un tanto diferente. A causa del gran porcentaje de agua en la mayor parte de las frutas comu nes (de 75% en el plátano a 90% en la fresa) y la presencia de cantidades conside rables de azúcar y otros materiales de fácil fermentación, se requieren procesos espe ciales como los siguientes:

Destilación y extracción. A las frutas maduras se les extraen las semillas y se tri turan. Después se les somete a destilación en vapor y rectificación hasta que el aroma se concentre en una pequeña porción del destilado acuoso. Después esta porción se extrae con éter de petróleo de bajo punto de ebullición que se elimina a presión redu cida y da como resultado una esencia o quintaesencia de la fruta empleada. Por este método se tratan cerezas, manzanas, fresas y frambuesas.

Extracción del jugo. En este sistema el jugo exprimido y filtrado se extrae di rectamente sin que haya destilación previa. Algunas veces se permite que fermente el jugo antes de la extracción; esto se hace con el propósito de aumentar el sabor.

Concentración del jugo El jugo exprimido y filtrado se concentra en evaporadores de vacío con un calentamiento moderado hasta que el agua se haya evaporado y la concentración de azúcar sea lo suficientemente alta para inhibir el crecimiento bacteriano (60%). Este tipo de concentrado con frecuencia tiene un sabor a "jalea", o cocido especialmente en el caso de las fresas. Un método alterno de concentracción es por congelamiento. Después de reducir la temperatura lo necesario, se filtra la masa de agua casi pura y el jugo concentrado se congela y filtra de nuevo hasta que se obtenga la concentración deseada; éste es el método óptimo para producir concentrados, ya que casi no se presentan deterioros a causa del calor y algunos sabores ligeros que pueden producirse por la oxidación se puede evitar al llevar a cabo el proceso en una atmósfera de dióxido de carbono.

VAINILLA. La semilla de vainilla se cultiva más en Madagascar, Tahití y México. Es el fruto inmaduro de la orquídea *Vanilla planifolia* y se cultiva como enredadera en árboles que la soporten. Las vainas se cortan cuando comienzan a cambiar de verde a amarillo en la punta y tienen un olor más bien desagradable. Las vainas verdes sufren un tratamiento de curado de 3 a 5 meses de duración. La semilla es blanda, brillosa y de color oscuro. Después el olor se torna completo y atractivo para originar cristales aromáticos blancos en el exterior de la semilla. Lo que sucede es que el glucósido glucovainilla, presente en la semilla, ha actuado por medio de un fermento y se desdobla en glucosa, vainillina y otras sustancias aromáticas. Las sustancias identificadas en las semillas de vainilla son ácido, alcohol y aldehído anísicos; ácido y alcohol vainíllicos; ácidos cinámico y sus ésteres; vainillina; etil vainillina y otros posibles homólogos de la vainilla.

Preparación del extracto de vainilla. Cien libras de una mezcla de semillas mexicanas y de Bourbon se cortan finamente y se maceran en frío con tres porciones sucesivas de alcohol etílico al 35% de 45 kilogramos cada una. Estos extractos se combinan para producir un fino extracto de vainilla. Se pueden emplear otros disolventes, y además realizarse una extracción, pero resulta un producto de menor calidad (véase la Fig. 27.6).

CHOCOLATE Y COCOA. El grano de cacao, la semilla de *Theobroma cacao* L., crece en áreas ecuatoriales en árboles y en vainas que contienen de 30 a 60 granos. Las vainas se abren y la pulpa acuosa que contienen las semillas se deja fermentar en cajas de 2 a 7 días, que además de licuar la pulpa, mata al embrión (46°C), reduce la dureza del grano, libera la teobromina del glucósido y reduce el contenido de tanino astringente. Esta fermentación es necesaria para dar sabor al producto. Los granos fermentados se secan y embarcan a centros de manufactura; después se calientan en tostadores rotatorios entre 105 y 120°C lo da al verdadero sabor y olor del chocolate, elimina los desagradables taninos y la materia volátil (ácido butírico y acético, bases orgánicas y aminas), dextriniza el algodón y fragiliza el hollejo. Los granos tostados se enfrían con rapidez para prevenir que se tuesten en exceso, se trituran en un molino cónico, se descascaran por una corriente de aire y se eliminan los brotes. Para fabricar chocolate a partir de cacao, el método moderno es moler azúcar en un desintegrador de circuito cerrado y los granos en un molino de disco de dos etapas enfriado por agua y equipado para eliminar los polvos finos por medio de un circuito cerrado; después los dos mezclan; este método produce una materia uniforme y muy fina. La pasta se pas través de un molino pulverizador que es una cama de granito con rodillos de gra actuando recíprocamente; reduce el tamaño de partículas a un promedio de menos 1 μm. Se puede calentar por medio de vapor a 57°C o se puede permitir que se calie por sí mismo por medio de fricción (50°C). Los chocolates de leche se preparan al a cionarle leche fresca condensada o en polvo al molino (mezclador). El producto ter nado tiene un contenido de pasta de cocoa de 30 a 35% y no menos de 12% de sólic de leche. Para producir cocoa, los granos tostados y molidos se someten a presión prensas hidráulicas para eliminar parte del contenido de grasas. Mientras que los g nos tostados originalmente contienen 55% de grasas, el producto que se obtiene d pués de este tratamiento sólo contiene 20% y se conoce como cocoa. La eliminación grasas produce una bebida que no es muy rica y en la cual las grasas no se separan la parte superior.

GLUTAMATO MONOSÓDICO (GMS, $COOH(CH_2)_2CH(NH_2)COONa$). Este compuesto es agente saborizante importante; no tiene sabor por sí mismo; sino que acentúa los sabor escondidos de los alimentos en los cuales se emplea. La idea de que el GMS en aliment es dañino fue rechazada por un informe de la National Academy of Science Nation Research Council en 1971.[17] En 1974, la organización para los alimentos y la agricultu de la Organización Mundial de la Salud aprobó el empleo de GMS como un alimen seguro. El ácido glutámico existe en tres formas, pero sólo la sal monosódica de ácic L-glutámico tiene la capacidad de acentuar el sabor. Aunque el ácido glutámico es componente de todas las proteínas normales, las fuentes económicas han sido glute de trigo, de maíz y filtrado de Steffens. Cuando se emplean los desechos de remolach de Steffens, los principales pasos implicados son (1) concentración y recolección d filtrado de Steffens, (2) hidrólisis, comúnmente con sosa cáustica, (3) neutralización acidificación del hidrolizado, (4) eliminación parcial de las sales inorgánicas y (5) cr talización, separación y purificación del ácido glutámico. El GMS se prepara a part del ácido descrito arriba. La producción actual de GMS se realiza en gran medida p fermentación,[18] su diagrama de flujo se presenta en la figura 27.7. Muchas compañí de Estados Unidos han desarrollado sus propios procesos microbiológicos o los han o tenido de los japoneses. La materia prima con frecuencia es dextrosa o azúcar; sin em bargo, los japoneses están ampliando un proceso sintético basado en acrilonitrilo.

Formulación de esencias saborizantes[19]

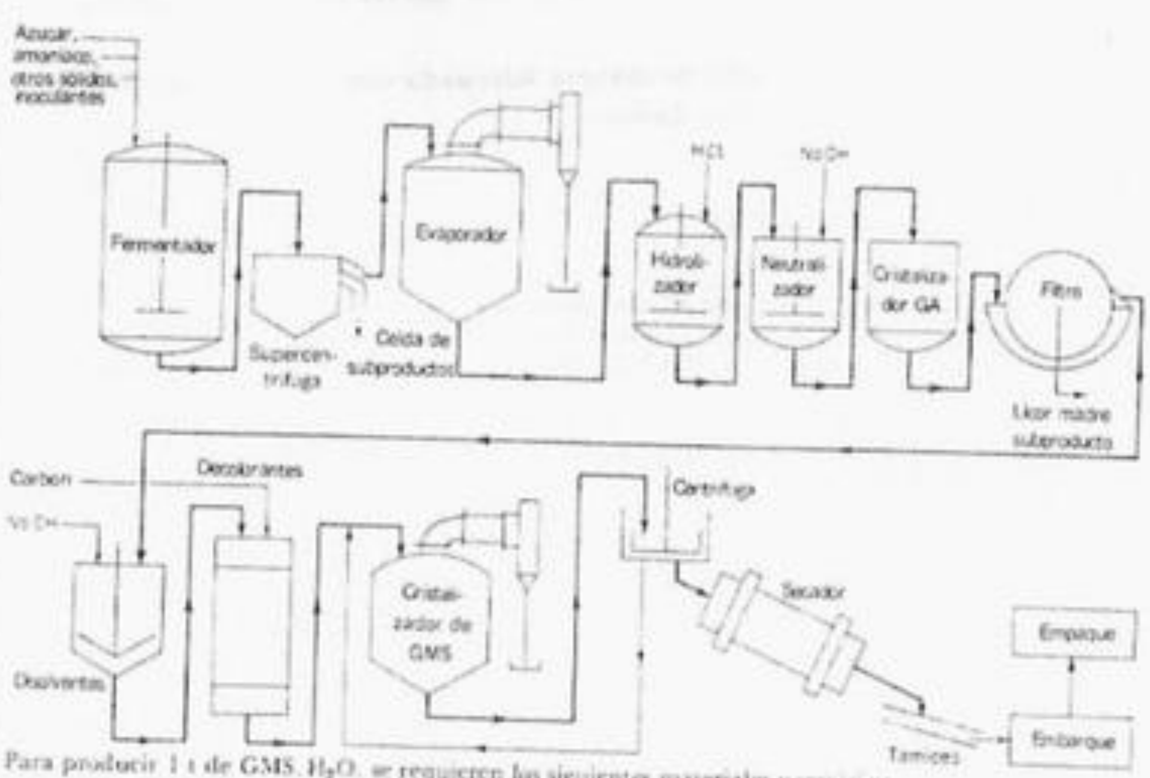
En la tabla 27.4 se dan fórmulas para un sabor a frutas utilizado en la manufactura d una goma de mascar y un sabor natural de albaricoque. Muestra cómo se puede fabr

---

[17] *Chem. Eng. News* **49** (28) 17 (1971).

[18] New Processes, *Chem. Eng.* 69 (16) 17 (1962); *Ind. Eng. Chem.* Annual Unit Procesc Reviews: Fermentation, from 1961 on; Hoelscher, Fermentation, *Chem. Eng.* 71 (8) 9 (1964); ECT, 3d ed., vol. 2, 1978, p. 410.

[19] Mussinan, Analytical Chemistry and Flavor Creation, *CHEMTECH* **10** (10) 618 (1980



Para producir 1 t de GMS. H_2O, se requieren los siguientes materiales y servicios

Azúcar	1.5-2.5 t	Combustible	46.4 MJ
Energía eléctrica	79 200 MJ	Mano de obra directa	17.6 horas

Fig. 27.7. Diagrama de flujo para la producción de glutamato monosódico por fermentación. (*International Minerals and Chem. Corp.*)

car un sabor bien balanceado a partir de productos naturales, reforzando con productos sintéticos adecuados, así como una formulación natural en su totalidad. Aún están por encontrarse muchas fórmulas que deben consistir principalmente en ésteres de origen sintético. Éstas son desagradables y poco naturales, y en muchos casos, la única semejanza con el original es el nombre del sabor.

ADITIVOS DE ALIMENTOS

"La revolución alimenticia que progresa desde principios del siglo ha vencido todos los retos. La evidencia nos rodea: en tierras de cultivo fértiles y productivos huertos, entre campos para pastar y camiones y vagones refrigeradores cargados, en tiendas de alimentos magníficas y, finalmente, en cocinas y comedores domésticos o restaurantes".[20] La industria alimenticia, estimada en unos 200×10^9 dólares anuales, es *el mayor negocio* de Estados Unidos. La familia promedio gasta aproximadamente 18% de sus

[20] *Food Additives Codex, 1972*, Manufacturing Chemists Association; Furia, *Handbook of Food Additives*, Chemical Rubber, Boca Raton, Fla., 1968; Fernandez, Mixing Technology and Food, *New Eng.* 3 (11) 52 (1974). ECT, 3d ed., vol. 11, 1980, p. 146.

Tabla 27.4 Sabores comunes

Sabores artificiales de frutas para goma de mascar			
	%		%
Heliotropina	0.05	Aceite de limón	5.00
Etil vainillina	1.00	Aceite de mandarina	5.00
Vainillina	2.00	Aceite de etilo	16.40
Aldehído C_{14}	0.55	Butirato de etilo	15.00
Aceite de clavo	1.00	Acetato de isoamilo	10.00
Aceite de menta	2.00	Butirato de isoamilo	3.00
Aceite de naranja	37.00		
Sabor de albaricoque natural			
	%		%
Jugo de albaricoque concentrado	99.6	Aceite de naranja	0.1
Algarroba absoluta	0.1	Aceite de petigrain	0.05
Extracto de vainilla	0.1	Aceite de almendra amargas	0.05

ingresos en alimentos. (Véase Cap. 25, Industria alimentaria y de subproductos de los alimentos, para obtener detalles del tamaño de esta industria). Los aditivos para alimentos son aquellos productos químicos combinados con alimentos para producir ciertas modificaciones que impliquen conservación, color, reforzamiento del sabor y estabilización, que han ayudado a efectuar una mejora sorprendente en nuestros suministros alimenticios, así como a disminuir el trabajo en la cocina. Los aditivos son tan antiguos como la misma historia, por ejemplo las especias. Los *aditivos intencionales* son sustancias añadidas en cantidades cuidadosamente controladas para conservar la calidad de los alimentos, mejorar su valor nutritivo o aumentar su sabor, por ejemplo, GMS (Fig. 27.7). Los artículos de cocina, como vinagre, almidón y sal se encuentran en esta categoría. Los *aditivos incidentales* son aquellos que aunque no tienen una función en los alimentos terminados, forman parte de él a través de alguna fase de producción, procesamiento, almacenamiento o empaque.

Los aditivos alimenticios se han separado en 52 categorías.[21] La lista va desde los acidulantes, agentes que evitan la formación de terrones (secantes), auxiliares para hornear (levaduras); incluyendo reforzadores del sabor, modificadores del sabor, modificadores de almidón, endulzantes no nutritivos, hasta conservadores, adsorbentes (agentes quelantes), estabilizadores, vitaminas y agentes humectantes. Las clasificaciones principales[22] son colores 3%; sabores, 16%; enzimas, 8%; acidulantes, 8%; endulzantes no nutritivos, 2%; tensoactivos, 10%; antioxidantes, 3%; conservadores, 4% reforzadores del sabor, 7%; suplementos vitamínicos 3%; y aditivos inespecíficos como concentrados de soya, carraginina, alginatos y agentes de fermentación, 36%.

Los aditivos usados con frecuencia comprenden conservadores químicos como ácido propiónico y ácido benzoico, *agentes amortiguadores* y *neutralizantes*, como ácido

[21] *Food Ingredients Directory*, Intechmark Corp., Palo Alto, Calif.,

[22] Another Checkup for Additives, *Chem. Week* 127 (17) 29 (1980).

acético y citrato de sodio. *Agentes emulsificantes* como los polisorbatos; *endulzadores no nutritivos*, como sacarina; *nutrientes*, entre los cuales se encuentran ácido ascórbico y otras vitaminas y *adelgazadores* como agar-agar y acacia. Aquí se deberían incluir *especias*, pimienta de Jamaica, gengibre y finalmente aceites esenciales (Tabla 27.1), como almendras amargas y limón. Algunos de estos aditivos se permiten utilizar sin restricciones y otros en cantidades limitadas.

La FDA está llevando a cabo una revisión de la lista de sustancias GRAS. Al contrario de lo que se dice en informes de divulgación, la regulación gubernamental relacionada con la seguridad en los productos alimenticios no está de la parte de la industria alimenticia.

Es útil tener conocimientos del uso de aditivos alimenticios para darse cuenta que una persona promedio consume 680 kg de alimentos por año, y de esos solamente 63 kg son aditivos alimenticios. De los 63 kg, 58.5 se componen de azúcar, sal, miel de maíz y dextrosa, todos son alimentos naturales y normales.[23] Los agentes fermentadores o sustancias utilizadas para ajustar la acidez suman 4 kg, lo que deja solamente 0.5 kg de otros aditivos; estos se dividen en 1800 sustancias diferentes. Los aditivos alimenticios tienen un papel invaluable para la conservación de alimentos, y para proporcionarles variedad, estabilidad, sabor, abundancia y buena apariencia. En Estados Unidos, para registrar cualquier aditivo nuevo la FDA pide la entrega de una solicitud de aditivos de alimentos (FAP, por sus siglas en inglés) que debe tener información documentada sobre seguridad, declaración del uso que se le vaya a dar, eficacia a niveles específicos en el sistema alimenticio, detalles de manufactura incluyendo productos intermedios y una declaración del impacto ambiental. Se han estimado los costos en casi un millón de dólares para obtener la aprobación de FDA. A causa de esto, menos de una docena de nuevos productos se han aprobado en los últimos 20 años. La mayor parte de los aditivos empleados se han aprobado por muchos años, pero la FDA continuamente pide que se realicen nuevas pruebas a muchos de ellos.

PRODUCTOS QUÍMICOS COMPLEMENTARIOS NATURALES. Los productos alimenticios contienen pequeñas cantidades de productos químicos complementarios, incluyendo vitaminas (Cap. 40), agentes quelantes y antioxidantes naturales. Los carbohidratos consisten en azúcares, almidones, dextrinas (Cap. 30) celulosas y gomas. Las proteínas se componen de aminoácidos. Las mantequillas contienen ésteres de ácidos palmítico, oleico, linoleico y esteárico. Los productos alimenticios naturales contienen sustancias de valor nutritivo desconocido, así como sustancias que son peligrosas si se toman en mayores cantidades que las normales; por ejemplo, el café y té contienen cafeína, cuyo efecto farmacológico es muy conocido. Aun pequeñas cantidades de arsénico y otros metales tóxicos se pueden encontrar en los alimentos.

Las papas contienen tanta solanina (un veneno mortal) que si la cantidad consumida por una persona promedio en un año se concentrara en una sola dosis, sería suficiente para matar un caballo. La lista se podría extender bastante pero ésta es suficiente para darse cuenta que los productos "naturales" no son necesariamente mejores o más seguros que los alimentos preparados de manera adecuada con un contenido de aditivos cuidadosamente probados y controlados.

[23]If It's Natural, How Good Is It? *Food Eng.* **54** (3) 7 (1982).

REFERENCIAS SELECTAS

Appell, L.: *Cosmetics, Fragrances, and Flavors*, Novox, Whiting N.J.
Charalambous, M. G. and G. E. Inglett: *Flavor of Foods and Beverages*, Academic, New York, 1978.
Dorland, W. E. and J. A. Rogers, Jr.: *The Fragrance and Flavor Industry*, Dorland, Mendham, N.J., 1977.
Eskin, N. A. M.: *Plant Pigments, Flavors and Textures*, Academic, New York, 1979.
Feranolis Handbook of Flavor Ingredients, 2d ed., CRC Press, Boca Raton, Fla., 1975.
Furia, T. E. (ed.): *Handbook of Food Additives*, 2d ed., CRC Press, Boca Raton, Fla., 1973.
Heath, H. B.: *Source Book of Flavors*, Avi, Westport, Conn., 1981.
Heath, H. B.: *Flavor Technology, Products and Applications*, Avi, Westport, Conn., 1978.
Jellinek, J. S.: *The Use of Fragrance in Consumer Products*, Wiley-Interscience, New York, 1976.
Pintauro, N. D.: *Food Flavoring Processes*, Noyes, Park Ridge, N.J., 1976.
Poucher, W. A.: *Perfumes, Cosmetics and Soaps*, vol. II, 8th ed., Wiley, New York, 1974.
Pruth, J. S.: *Spices and Condiments, Chemistry, Microbiology, Technology*, Academic, New York, 1980.
Root, W. (ed.): *Herbs and Spices*, McGraw-Hill, New York, 1980.
Teranishi, R. and R. A. Flath (eds.): *Flavor Research, Recent Advances*, Marcel Dekker, New York, 1981.
Torrey, S.: Fragrances and Flavors, Noyes, Park Ridge, N.J., 1980.

Capítulo **28**

Aceites, grasas y ceras

En el momento actual, cerca de 11.7×10^6 t de los aceites vegetales comestibles y alrededor de 4.2×10^6 t de grasas y aceites animales comestibles se producen en Estados Unidos cada año.[1] Se exportan 7×10^6 t y el resto se consume en este país.

La figura 28.1 describe el consumo relativo de varios aceites y grasas por las industrias alimenticias, jabonera y de pinturas. También muestra la competencia directa de las industrias química, del jabón y de pintura con la producción de alimentos básicos. Tres tipos de productos agrícolas constituyen la parte principal de los que se dirigen a las industrias de procesamiento químico. Las grasas animales, comestibles y no comestibles, son las mayores en cantidad y valor. El almidón (Cap. 30) está en segundo lugar y los aceites vegetales en el siguiente.[1a] Las grasas y aceites se encuentran ampliamente distribuidos en la naturaleza en los reinos vegetal y animal. Del mismo modo las ceras son producto natural pero difieren ligeramene de grasas y aceites en su composición básica. Mientras que las grasas y aceites son mezclas de glicéridos de diferentes ácidos grasos, las ceras son ésteres mixtos de alcoholes polihídricos mayores, diferentes del glicerol y de los ácidos grasos.

La tabla 28.1 señala la composición característica de diferentes aceites importantes con base en su contenido de ácidos grasos. Estos ácidos tienen un número par de carbonos y comprenden (1) la serie saturada, que tiene como ejemplo el ácido esteárico, que es la base para los aceites que no son de secado, (2) los ácidos monoolefínicos, con un doble enlace entre carbonos como se ejemplificia con el ácido oleico y (3) la serie poliolefínica, con más de un doble enlace, como los ácidos linoleico y linolénico. Los últimos dos tipos de ácidos, al ser insaturados, tienen función de aceites de secado y semisecado, de acuerdo con la cantidad de insaturación presente. Los principales componentes de aceites vegetales son los ácidos de 16 y 18 carbonos, y en los aceites de pescado predominan los ácidos de 20, 22 y 24 carbonos. El aceite de coco es único, ya que consta de ésteres de ácidos de cadena mucho más corta, con ácidos de 12 y 14 carbonos principalmente.

Existe una creciente y reciente demanda de aceites poliinsaturados en productos alimenticios; el de mayor demanda es el de aceite de soya, que tiene 61% de componentes poliinsaturados; el aceite de cártamo contiene 68%; el aceite de maíz, 42%; el

[1] t = 1000 kg

[1a] *Statistical Abstract of the United States*, 1981; *J. Am. Oil Chem. Soc.* 59 (1) 7A (1982)

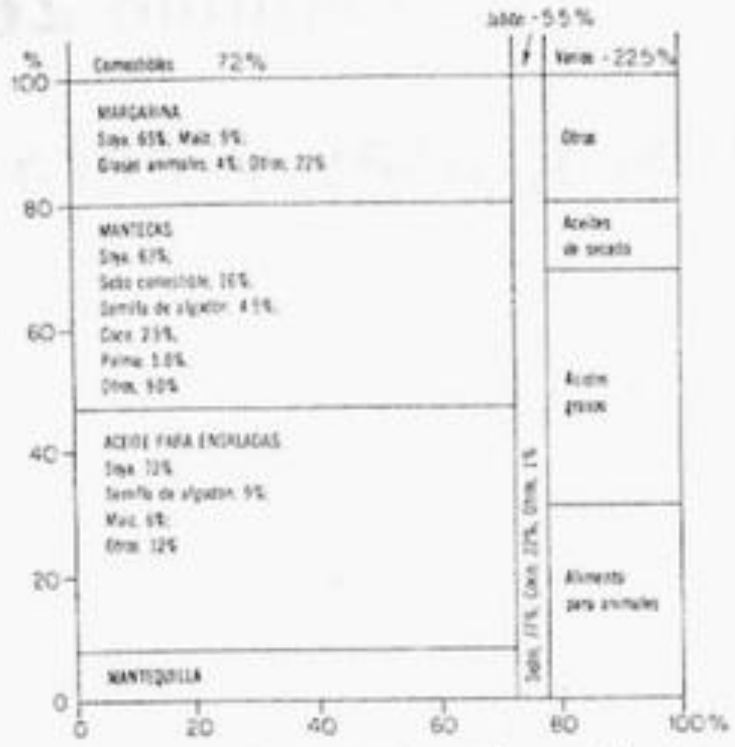


Fig. 28.1. Consumo de grasas y aceites por diferentes industrias, 1980.

aceite de semilla de algodón, 50%; el aceite de cacahuate, 21%, y el aceite de oliva, 7%. El grado de saturación de los ácidos incluidos afecta el punto de fusión de la mezcla de ésteres; los ácidos más insaturados dan ésteres con puntos de fusión menores, y éstos son los componentes principales de los aceites. Por otro lado, los ésteres más saturados son elementos de las grasas. De este modo se puede observar que el factor para determinar si uno de estos compuestos se denomina grasa o aceite es simplemente su punto de fusión. Estos aceites se llaman aceites fijos, a diferencia de los aceites esenciales o volátiles descritos en el capítulo 27. Los aceites fijos no se pueden destilar sin que se produzca alguna descomposición a presión atmosférica ordinaria. También se debe hacer notar una diferencia de los aceites de petróleo, que se analizan en el capítulo 37.

HISTORIA. Desde la antigüedad los seres humanos han conocido la forma de separar aceites y grasas de fuentes naturales y adecuarlas a su propio uso. Las grasas de animales primero se consumieron como comida, pero no pasó mucho tiempo antes de que se quemaran para proporcionar luz y calor. La obtención de aceites a partir de fuentes vegetales data de hace mucho tiempo, ya que los nativos de regiones tropicales del mundo han obtenido estos aceites de varios tipos de nueces después de haberlas secado al sol. El empleo de algas marinas comenzó con la industria ballenera, que a su vez fue iniciada por los vascos en la bahía de Vizcaya en el siglo XV.

La primera reacción química que se aplicó a grasas y aceites (excluyendo la oxidación en el momento de quemarse) fue la de saponificación, que forma jabón. La materia prima inicial fue principalmente de origen animal, y se formaba principalmente de los restos de carne animal. La industrialización de aceites y grasas comenzó con la ... de un molino de semilla de algodón en Carolina del Sur, cerca de 1826.

Tabla 28.1 Contenido de ácidos grasos de diferentes aceites y grasas (en porcentaje)

No. de átomos de C	Ácido	Fórmula	Mantequilla	Algodón	Soya	Maíz	Sábalo	Ballena	Linaza	Coco	Sebo de res	Lardo
4	Butírico	C_3H_7COOH	4.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5	Caproico	$C_5H_{11}COOH$	2.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—
8	Caprílico	$C_7H_{15}COOH$	1.0	—	—	—	—	—	—	8.0	—	—
10	Cáprico	$C_9H_{19}COOH$	2.5	—	—	—	—	—	—	7.0	—	—
12	Láurico	$C_{11}H_{23}COOH$	3.0	—	—	—	—	—	—	48.0	—	—
14	Mirístico	$C_{13}H_{27}COOH$	10.0	0.6	—	—	7.0	8.0	—	17.5	3.0	1.0
14	Miristoleico	$C_{13}H_{25}COOH$	—	—	—	—	—	1.5	—	—	—	0.2
16	Palmítico	$C_{15}H_{31}COOH$	25.0	22.9	8.5	7.5	16.0	12.1	6.5	8.8	28.0	28.0
16	Palmitoleico	$C_{15}H_{29}COOH$	—	—	—	—	17.0	15.0	—	—	—	3.0
18	Esteárico	$C_{17}H_{35}COOH$	11.0	2.2	5.4	3.5	1.0	2.3	4.5	2.0	25.0	13.0
18	Oleico	$C_{17}H_{33}COOH$	28.5	24.7	24.9	46.3	27.0	33.4	20.9	6.0	42.0	46.0
18	Linoleico	$C_{17}H_{31}COOH$	2.5	49.7	52.7	42.0	—	—	17.4	2.5	2.0	6.0
18	Linolénico	$C_{17}H_{29}COOH$	—	—	7.9	—	—	9.0	50.6	—	—	0.7
20	Araquídico	$C_{19}H_{39}COOH$	—	—	0.9	0.5	—	—	—	—	—	2.0
20	Araquidónico	$C_{19}H_{31}COOH$	—	—	—	—	20.0	8.2	0.1	—	—	—
22	Clupanadónico	$C_{21}H_{33}COOH$	—	—	—	—	12.0	10.5	—	—	—	—
24	Glignocérico	$C_{23}H_{47}COOH$	—	—	—	0.2		—	—	—	—	—

BIBLIOTECA
CIUDAD UNIVERSITARIA

Esta primera industria no se extendió muy rápidamente hasta 1865. En 1850 el uso de sosa cáustica para eliminar ácidos grasos de aceite se importó de Francia. Por entonces, los molineros notaron el valor de las fibras que colgaban de las cáscaras y también de las mismas cáscaras, para alimento del ganado. El comienzo de la industria de la oleomargarina (margarina) en Chicago en 1885 impulsó a la industria de la semilla de algodón. La mayor calidad que pedía este nuevo mercado produjo muchas mejoras en los procesos. Se empleó tierra de Fuller para decolorar el aceite. En 1893 se descubrió que el aceite se podía desodorizar al pasarle una corriente de vapor a alta temperatura. Después se supo que la desodorización a presión reducida mejoraba tanto el sabor como el olor. En 1900 el descubrimiento de que los aceites se podían reformar por *hidrogenación* para producir grasas revolucionó en su totalidad la industria de aceites y grasas y condujo a las mantecas hidrogenadas. Ese descubrimiento hizo también comerciales a muchos aceites menos conocidos, y esta fase de la industria ha avanzado a tal grado que la mayor parte de la manteca se fabrica por medio de la hidrogenación de aceites y grasas insaturadas a un grado mayor de saturación del que se encuentra originalmente, pero pocas veces a una saturación total.

USOS Y ECONOMÍA. Las grasas y aceites siempre han tenido un papel esencial como alimentos para la humanidad. Sin embargo, además nuestro mundo industrial moderno ha encontrado gran cantidad de aplicaciones importantes para ellas. El mayor consumo de grasas para materia prima química se centra en la fabricación de ácidos grasos (Cap. 29), que tienen una producción estimada de 813 000 t/año. Los aceites se saponifican, hidrogenizan, epoxidizan y sulfonan para formar muchos productos de gran utilidad, y las grasas se isomerizan y se interesterifican, siempre para reformar y dar un mejor aprovechamiento a grasas y aceites. La Tabla 28.2 muestra algunos usos industriales para grasas y aceites.

Existen dos clasificaciones principales para grasas y aceites: comestibles y no comestibles. El consumo de grasas y aceites en productos comestibles representa alrededor de 72% de todos los usos de estos materiales y promedia cerca de 24 kg por persona. Algunos aceites comestibles, como el de semilla de algodón, oliva, soya, maíz, etc., se emplean como aderezos para ensaladas, para otros usos de mesa y en la cocina. Las grasas hidrogenadas para cocinar y hornear, como el Crisco, pueden comprender una amplia variedad de aceites vegetales, como de semilla de algodón, palma y soya, ya que el proceso de hidrogenación *mejora* color, sabor y olor del producto crudo original así como su factor de almacenamiento. Unos cuantos aceites de hígado de pescado se emplean en el campo médico por su contenido vitamínico y en la industria de la pintura como aceite de secado. El aceite de ricino es un catártico muy bien conocido.

Tabla 28.2 Empleos industriales de grasas y aceites

Grasa o aceite	Uso
Grasas animales	Jabones, grasas, pinturas, barnices, detergentes sintéticos, ácidos grasos y plastificantes
Aceite de coco	Alcoholes grasos, jabones y detergentes
Aceite de linaza	Pinturas, barnices, recubrimientos de pisos, lubricantes y grasas
Aceite de soya	Pinturas, barnices, recubrimientos de pisos, lubricantes y grasas
Aceite de ricino	Cubiertas protectoras, plásticos, plastificadores, lubricantes y grasas
Aceite tung	Pinturas y barnices
Aceite de madera	Jabones, pieles, pintura, emulsificadores adhesivos, tinta

En 1980, 28% de todos los aceites y grasas consumidos en Estados Unidos fueron para productos no comestibles, como se muestra en la figura 28.1; en la industria del jabón se utilizó 18%, entre ellos sebo, aceite de coco, aceite de palma y ciertas grasas. Algunas se hidrogenaron ligeramente para hacerlas adecuadas como materia prima para jabón. Las industrias de aceite de secado (incluyendo pinturas y barnices) consumen 9% de todos los aceites no comestibles y los consumos de menor demanda corresponden a los aceites de linaza, tung, soya y ricino. Estos agentes de secado son principalmente insaturados y producen películas o recubrimientos después de su oxidación. También se emplean con resinas sintéticas y derivados de celulosa para proporcionar tipos especiales de película. Los aceites de ricino, linaza, soya, colza y semilla de algodón se han utilizado en cierto grado como plastificantes para lacas y polímeros. Otros empleos variados comprenden aplicaciones para las siguientes industrias: de encerado y linóleo, química (para la manufactura de derivados de grasas y aceites), de manufactura de lubricantes y grasas, de impresión y estañado. Gran variedad de aceites se adicionan como parte integral de varios pulidores, cremas y emulsiones, y volúmenes importantes de glicéridos sulfonados y alcoholes grasos sulfatados y sus derivados sirven como agentes humectantes y detergentes. La Tabla 28.3 muestra los datos estadísticos de las principales grasas y aceites, junto con algunos de sus principales derivados; sería útil compararlos con la figura 28.1. Las *ceras*, como la de carnauba, de abejas y candelilla, se integran en la manufactura de varios abrillantadores para pisos, ceras para zapatos, automóviles y muebles. Además, también se emplean en papel carbón, velas, aislante eléctrico, telas a prueba de agua y discos fonográficos.

ACEITES VEGETALES

Extracción de aceites

Con el propósito de analizar los aspectos técnicos, se seguirán empleando las tres divisiones clásicas del tema general de los aceites, grasas y ceras: aceites vegetales, aceites y

Tabla 28.3 Producción estadounidense de grasas, aceites y derivados, 1980 (en miles de toneladas métricas)

Vegetales		Pescado	100
Soya	8115		
Semilla de algodón	655	Derivados	
Cacahuate	99	Aceite de ensaladas	2200
Girasol	607	Mantecas	1900
Cártamo	36	Margarina	1140
Maíz	373	Jabón	423
Linaza	69	Alimento para animales	656
		Pinturas y barnices	250
Animales		Ácidos grasos	815
Sebo y grasa	3551		
Lardo	454		
Mantequilla	445		

FUENTE: *Statistical Abstract of the United States, 1981*, U.S. Dept. of Commerce; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **59** (1) 8A (1982)

grasas animales, y ceras. Bajo cada uno de estos encabezados se revisarán los métodos generales de manufactura para los miembros individuales que ilustrarán cada tipo. La Tabla 28.4 indica los rendimientos de aceites vegetales a partir de sus fuentes naturales. Los dos métodos generales que se emplean para obtener grasas y aceites vegetales son el exprimido y la extracción por disolventes, o una combinación de ambos. Sin embargo, la extracción por disolventes se emplea cada vez más;[2] ésta ha tenido gran importancia en casi todas las plantas susceptibles de proporcionar algún aceite, sola o en combinación con un prensado previo. Para semillas de alto contenido de aceite, como las de algodón y cártamo, generalmente se utilizan ambos métodos para obtener mejores rendimientos.[3] La obtención de aceites animales y vegetales crudos implica principalmente operaciones unitarias o cambios físicos, y las conversiones químicas se utilizan en el refinado y procesamiento posterior de los aceites.

ACEITE DE SEMILLA DE ALGODÓN. La figura 28.2 presenta un diagrama de flujo para aceite de semilla de algodón y similares; éste se puede dividir en las siguientes secuencias de operaciones unitarias (la hidrogenación se considerará en un encabezamiento especial):

Las semillas de algodón se limpian por malleo y aspiración. Las hilazas y motas se eliminan al pasar las semillas a través de una serie de máquinas despeluzadoras (máquinas similares a las desmotadoras de algodón que operan bajo el principio de sierra y listón).[4] Cada serie de máquinas desmotadoras elimina hilazas de diferentes longitudes, que se denominan hilazas de primer corte y de segundo corte. Los cortes de hilaza

[2] Para aceite de semilla de algodón lo más común es realizar primero una expresión con expulsor y después una extracción por disolventes. La extracción por disolventes aumenta la calidad del aceite y el rendimiento, en especial de semillas dañadas.

[3] Haines et al., Filtration-Extraction of Cottonseed Oil, *Ind. Eng. Chem.* 49 920 (1957) (hoja de flujo); Decossas et al., Cost Analysis (del anterior), *Ind. Eng. Chem.* 49 930 (1957); Brennan, Making the Most Out of Cottonseed Processing, *Chem. Eng.* 70 (1) 66 (1963); Tray and Bilbe, Solvent Extraction of Vegetable Oils, *Chem. Eng.* 54 (5) 139 (1947) (presenta diagrama de flujo); Witz and Hendrick, New Plant Puts Science into Cottonseed Processing, *Chem. Eng.* 71 (18) 48 (1964) (diagrama de flujo).

[4] Bailey, *Cottonseed and Cottonseed Products*, Interscience, New York, 1948.

TABLA QUE ACOMPAÑA A LA FIGURA 28.2

MATERIA PRIMA	MANO DE OBRA Y SERVICIOS: MANEJO DE SEMILLAS	MANO DE OBRA Y SERVICIOS: EXTRACCIÓN POR DISOLVENTES	PRODUCTOS	PESO, KG
Semilla de almidón, kg	1000	1000	Aceite	173
Mano de obra, horas-hombre	7.7	1.5	Sedimento	482
Electricidad, MJ	61	56	Cáscaras	185
Pérdidas de disolventes (hexano), L		2	Hilazas	104
Agua, L	125*	250	Pérdidas y desperdicios	56
Vapor, kg	288	495	Total	1000

* *Agua de refrigeración recirculante.*

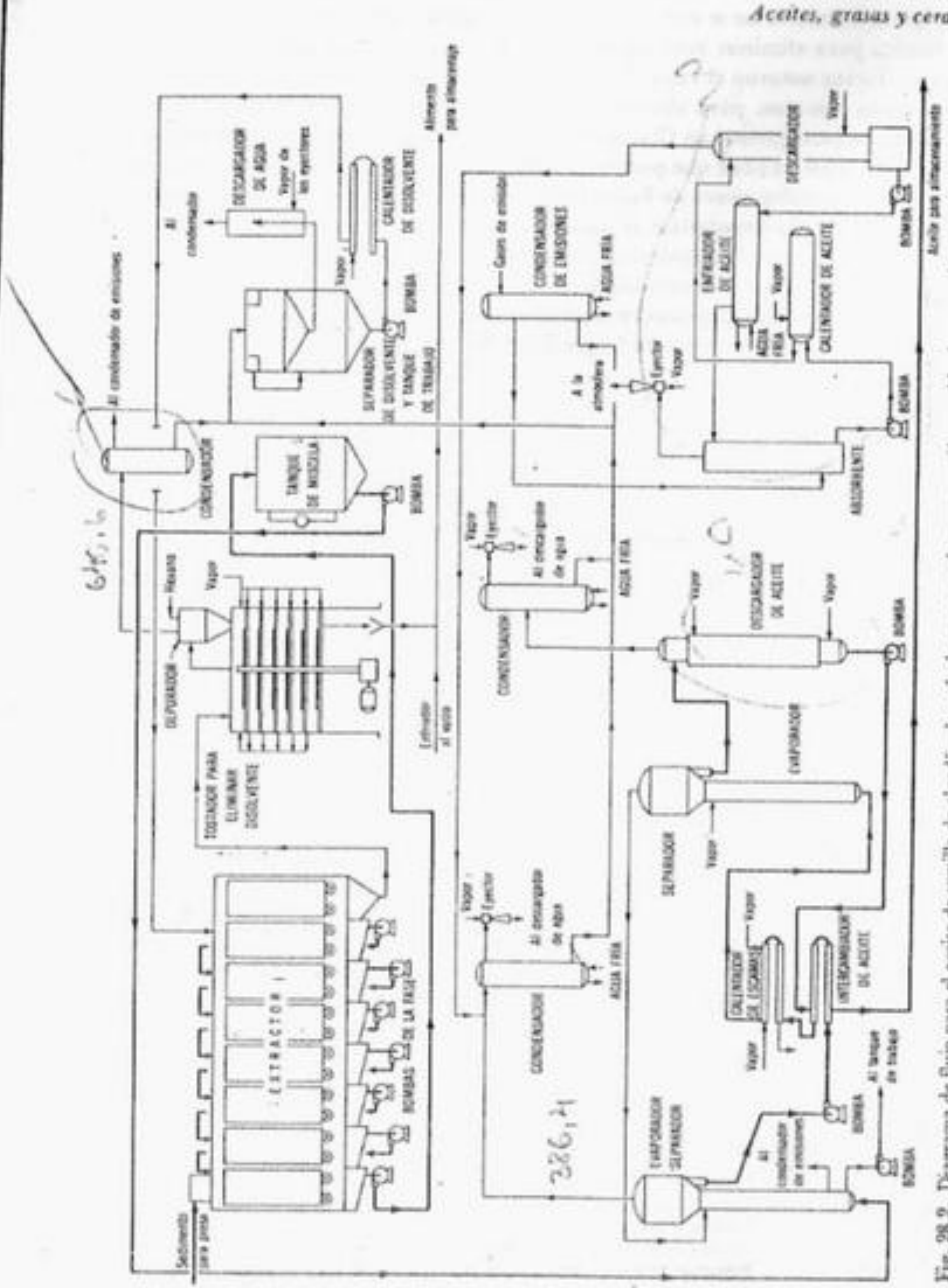


Fig. 28.2. Diagrama de flujo para el aceite de semilla de algodón después de su prensado y escamación seguida de extracción con disolventes con hexano, con un evaporador de doble efecto, para eliminar el hexano de la mezcla de hexano-semilla de algodón (miscela), habiendo calentado el primero con vapor de hexano y el segundo con vapor. Las celdas del extractor se mueven mecánicamente a contracorriente del hexano. (*The Allen Co.*)

Tabla 28.4 Rendimientos de aceite aproximados de algunos vegetales oleosos

Materia prima	%	Materia prima	%
Núcleos de Babassu	63	Palma	45
Semillas de ricino	45	Cacahuates con cáscara	30-35
Núcleos de maíz	4	Cacahuates sin cáscara	45-50
Copra	63	Perilla	37
Semilla de algodón	15	Colza	35
Linaza	34	Ajonjolí	47
Cañamón	24	Soya	18
Kapoc	18	Tung	50-55

FUENTE: La mayor parte está tomada de U.S. Tariff Commission, *Fats, Oils, and Oil-Bearing Materials in the U.S.*, December 15, 1941. (Modificada en 1977.)

se aspiran y se conducen por medio de aire a sacudidores o limpiadores de hilazas que eliminan polvo y fragmentos de cáscaras antes de empacarse y venderse.

Las semillas limpias (semilla negra) se cortan o dividen en un descascarador de barras, para liberar la porción carnosa de sus recubrimientos, que se separan por aspiración y por malleo. Las cáscaras que se separaron de este modo se limpian de partículas carnosas adheridas en otro instrumento descascarador y se envían a almacenamiento para su consumo posterior como forraje para animales.

La porción carnosa se corta en hojuelas delgadas (de 0.25 a 0.35 mm de espesor) para que sean más permeables al vapor en la operación de cocimiento; después se cuecen o acondicionan en estufas horizontales a 110°C por espacio de 20 min antes del exprimido para romper los alvéolos aceitosos, precipitar los fosfátidos, detoxificar el gosipol y coagular las proteínas[5]. En la extracción directa por disolventes, la porción carnosa se acondiciona antes de formar las hojuelas.

Las estufas horizontales están integradas generalmente por expulsores (Fig. 28.3); en las plantas con prensado previo hay además una estufa apilada para una capacidad de calor adicional. Con frecuencia, la humedad se eleva de 12 a 14% y después se reduce de 5 a 7% en estas unidades.

La mayor parte del aceite de semillas de algodón acondicionadas se obtiene después de que éstas se hacen pasar por una prensa de tornillo mecánica con una o dos barras sinfín y se dirigen hacia un barril perforado y pesado capaz de ejercer una presión de 11.7 a 13.8 MPa (Fig. 28.3). (Estas prensas han desplazado a las hidráulicas que se utilizaban con anterioridad en las plantas de semilla de algodón.) El aceite extraído por estas presas se hace pasar por una malla y se filtra y almacena para refinamiento. Cerca del 74% de toda la semilla de algodón se trata de esta forma; un 18% adicional se procesa por prensado previo con extracción por disolventes y 8% por extracción con disolventes directa.

La extracción por disolventes puede recuperar hasta 98% del aceite de semilla de algodón (Fig. 28.2), comparado con 90 a 95% del exprimido en prensa de tornillo solamente. La soya, que tiene un contenido bajo de aceite pero cuya estructura física es particularmente adecuada a la extracción por disolventes (Fig. 28.4), ha fomentado

[5] Dunning, Unit Operations in a Mechanical Extraction Mill, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **33** (10) 465 (1956).

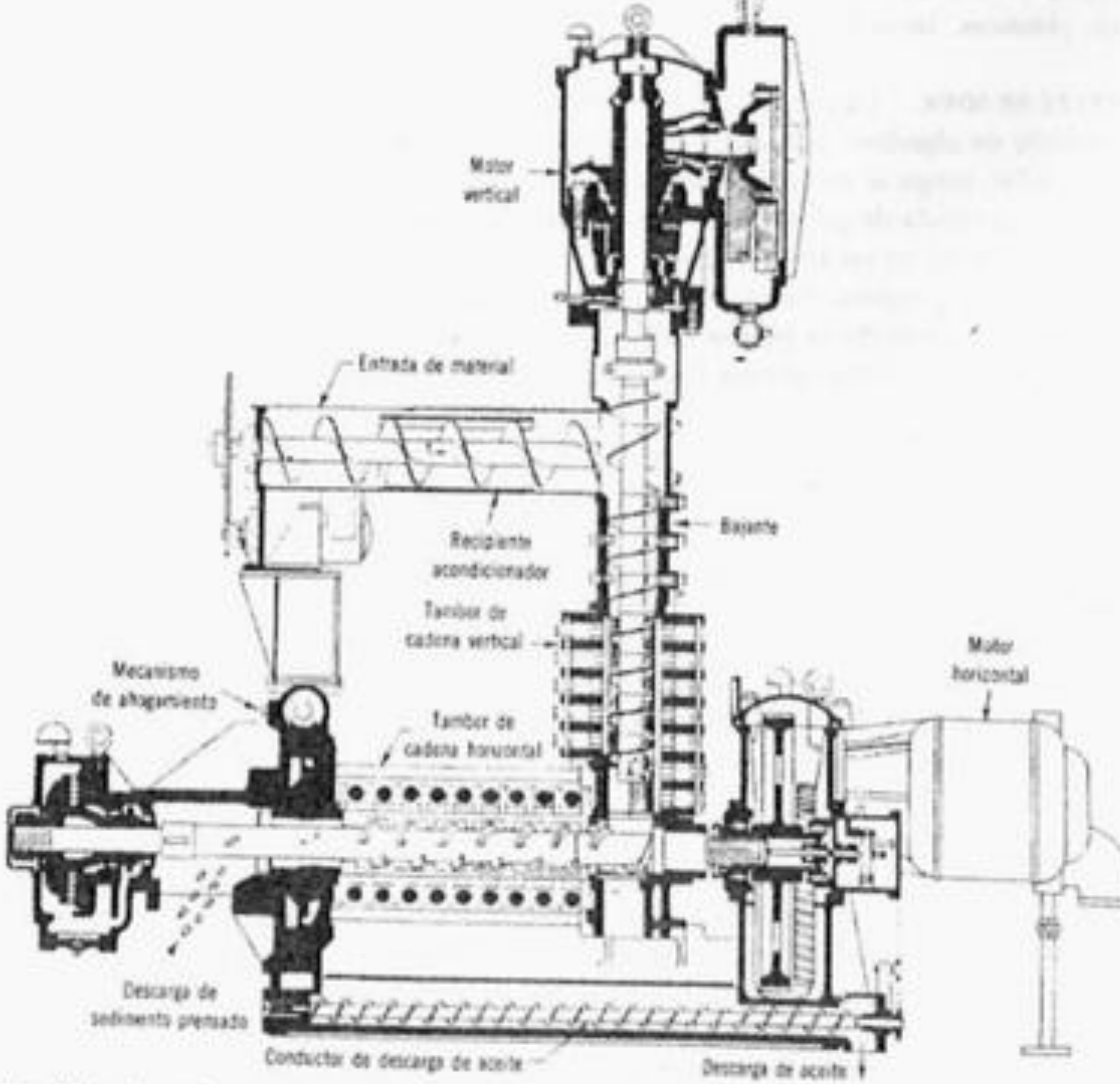


Fig. 28.3. Corte de un expulsor de motores gemelos Superduo. En semilla de algodón, la capacidad es de 45 a 90 t por día de 24 h, y para soya, de 24 t por día de 24 h. Para mover el propulsor se requieren 52 kW, y hasta 4 calderas kW de vapor para el acondicionador. (*F. D. Anderson & Co.*)

este método. Éste ha tenido importancia en casi todos los procesos de recuperación de aceites vegetales, solos o en combinación con un prensado previo. En la figura 28.2 el disolvente hexano se rocía sobre las escamas que se encuentran en cangilones y se mueven horizontalmente en el extractor[6] a contracorriente en relación con el hexano. El hexano que disuelve el aceite se llama miscela y se bombea hacia los evaporadores, el primero de los cuales se calienta por vapor de hexano caliente y vapor que viene del tostador, y el segundo por vapor.

La mayor parte de la producción de aceite de semilla de algodón se utiliza por procesadores de aceites comestibles para manteca, margarina y aceites para ensalada o cocina. El sedimento se rompe o se muele y se emplea como alimento de ganado. Las cáscaras proporcionan forraje para alimentación. Las hilazas que contienen de 70 a

[6] Extractor de canastas hidráulico horizontal, *F. D. Anderson Co.*, *Cleveland*.

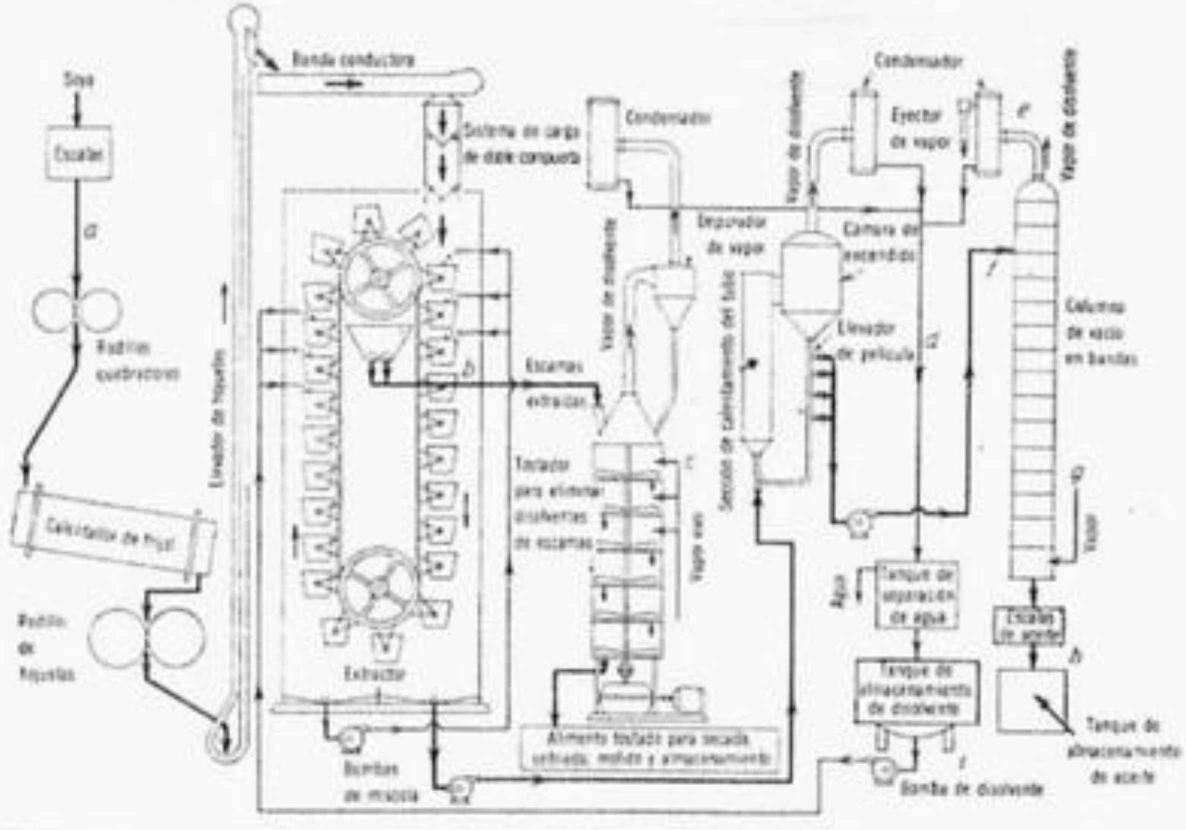
85% de α-celulosa se emplean como fuente de celulosa de alto poder para producir rayón, plásticos, lacas y explosivos.

ACEITE DE SOYA. La preparación de la soya difiere ligeramente de la preparación de la semilla de algodón. Las semillas pesadas y limpias se rompen primero con rodillos corrugados, luego se acondicionan sin cambio significativo en relación con la humedad en una estufa de pilas o en un acondicionador de tubo de vapor rotatorio y finalmente se cortan en escamas delgadas (0.25 mm de espesor). La extracción por disolventes puede recuperar hasta 98% del aceite, comparado con cerca de 80 a 90% del exprimido a través de la prensa hidráulica o de tornillo. A causa de la eficiencia en rendimientos de aceite (prensa hidráulica, 14.5 kg/100 kg; prensa de tornillo, 15.3 kg/100 kg; extracción por disolventes, 18.2 kg/100 kg), actualmente la mayor parte de las instalaciones recientes para frijol soya son extractores por disolventes. Cuando se ha realizado una extracción por disolventes, las hojuelas de soya producen alimento con un contenido proteico de 44 a 46%, que se puede incrementar al desprender las cáscaras de soya antes (descascarado inicial) o después (descascarado final) de la extracción por disolventes. El descascarado inicial se logra al pasar por un tamiz las semillas quebradas y separar por aspiración las cáscaras. Las pequeñas partículas carnosas se separan después de la cáscara en separadores de gravedad específica. En el sistema de descascarado final el total del alimento seco se pasa por separadores de gravedad específica, que produce dos grados de alimento, uno que contiene 41% de proteína y el otro 50%.

La extracción por disolventes[7] se logra a contracorriente continua a través de una serie de etapas de extracción. Los extractores empleados con mayor frecuencia en Estados Unidos hacen circular el disolvente sobre las escamas que se transportan generalmente en canastas, a través de varias etapas de extracción, y las canastas se mueven en una dirección circular, vertical u horizontal. El procedimiento circular vertical que utiliza hexano como disolvente se presenta en la figura 28.4. Aunque la molienda libera parte del aceite, que se disuelve inmediatamente en el disolvente, la mayor parte se extrae por difusión del disolvente a través de las paredes celulares hasta que se alcanza un equilibrio: al reponer la solución de equilibrio con un disolvente de menor contenido de aceite, se establece nuevamente el proceso de difusión. Para que sea redituable este procedimiento no debe permanecer más de 0.5% de aceite en el conjunto de semillas. El índice de difusión es directamente proporcional a la superficie de las partículas de semillas en una función potencia (inversa) de espesor con circulación libre del disolvente. Después de la extracción, el alimento se tuesta para aumentar su valor nutritivo. El disolvente se elimina generalmente de la fase miscelar al pasarlo a través de un evaporador elevador de película y por una columna de vapor en bandas. Con frecuencia se emplean evaporadores de doble efecto, o duales, como un evaporador que opera bajo vacío y se calienta por vapor de la otra etapa o por vapor que sale del tostador eliminador de disolvente.[8] Las pérdidas de disolvente se suelen minimizar al dirigir los productos no condensables del proceso a través de un condensador refrigerado o una unidad de absorción de aceite. El aceite crudo producido se almacena después para refinamiento o venta. El alimento secado y tostado que se obtiene a partir de la operación de extracción por disolventes se muele de tal forma que pueda pasar a través de una malla 10 o 12 en un pulverizador rotatorio, se tamiza y se almacena para su venta como alimento.

[7] Solvent Extraction of Oilseed, Chem. Eng. **58** (1) 127 (1951); Perry, 5th ed., p. 19–42.

[8] Milligan and Tandy, Distillation and Solvent Recovery, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **51** 347 (1974); R&D in Oilseed Routes, *Chem. Eng.* **89** (26) 21 (1982).



SERVICIOS POR HORA	
Vapor	18 600 kg
Energía	4500 MJ
Agua (enfriamiento)	378 m³
Mano de obra	3 horas-hombre
Pérdidas de disolventes	90 kg

CANTIDADES Kg/H

Recirculación en los puntos marcados
a. 37 650 frijoles, 12% humedad
b. 29 940 escamas extraídas, 18 144 hexano
c. 4536 vapor
d. 6800 aceite, 19 500 hexano
e. 680 hexano, 13.5 kPa abs
f. 6800 aceite, 680 hexano
g. 272 vapor
h. 6800 aceite
i. 37 650 hexano

Fig. 28.4. Diagrama de flujo continuo para la extracción por disolventes de soya.

OTROS ACEITES VEGETALES

Aceite de linaza. Casi todo el lino producido en Estados Unidos se cultiva en el medio oeste, en el sur de Texas y en el lejano oeste. Su producción y refinación se realizan por un proceso similar al empleado para el aceite de semilla de algodón, descrito en la figura 28.2, y primero se emplean los expulsores Anderson. El contenido neto de

aceite de lino es alrededor de 40%, que indica un rendimiento por el exprimido de cerca de 34% basado en el peso de las semillas, que da un 6% de aceite en el sedimento prensado. Las instalaciones más nuevas y mejoradas, combinan el prensado con tornillo con la extracción con disolventes reduciendo así el aceite residual del sedimento a un 0.75%, como se presenta en la figura 28.2.

Aceite de coco. Toda la materia prima para la producción de aceite de coco[9] en Estados Unidos se importa de varios países tropicales y gran parte de Filipinas. La materia prima se transporta como copra, que es el núcleo de coco al que se le ha quitado la corteza, cortado y secado con calor en el lugar donde se cultiva. Este tratamiento no sólo evita el costo de embarque por exceso de humedad sino también previene la descomposición del aceite. Los cocos en su forma natural contienen de 30 a 40% de aceite y la copra de 65 a 75%; ésta se exprime en prensas expulsoras o de tornillo. Una tonelada métrica de copra rinde cerca de 800 kg de aceite y 365 kg de sedimentos. El aceite se refina y contiene de 1 a 12% de ácidos grasos libres, lo que depende de la calidad de la copra. Sólo el aceite que tiene un contenido bajo de ácidos grasos libres se emplea para productos comestibles; el resto (un 60% del total) se emplea para la producción de jabón y alcoholes.

Aceite de maíz. La producción de aceite de maíz difiere de los demás en algunos aspectos. Después de su limpieza, el maíz se coloca en tanques grandes con una solución acuosa tibia de SO_2, para provocar que se desprendan las cáscaras de los núcleos. El maíz remojado se pasa a través de un molino de *atrición* que aparta el germen del resto del núcleo. La separación de estos materiales se termina al colocar la mezcla en un tanque con agua, donde el germen flota por su contenido de aceite, y así se recoge. El germen se debe lavar y secar cuidadosamente antes de dirigirlo hacia la molienda y hacia el aparato expulsor. El aceite crudo que sale de los expulsores (Fig. 28.3) recibe el tratamiento de purificación normal, como el que se describe para el aceite de algodón. El contenido de aceite del núcleo de maíz, excluyendo al de la cáscara, es de cerca de 4.5%. Este aceite se emplea casi exclusivamente como aceite de ensaladas, y el de calidad inferior se emplea para la manufactura de jabón.

Aceite de palma. El aceite de palma se obtiene de la fruta de la palma, que se cultiva en plantaciones de Indonesia, la Península Malaya y en otras partes. La palma crece naturalmente en la costa occidental de África. La fruta es de 2.5 a 5.0 mm de largo, tiene forma ovalada y pesa 6 a 8 g en promedio; su contenido de aceite va de 40 a 50% del núcleo o semilla. El aceite se obtiene a partir de dos procedimientos diferentes. En el primero, se extrae del fruto y en el segundo, de los núcleos o semillas. El primero se realiza en el lugar donde la fruta se cultiva; el procedimiento consiste en cocer el fruto en grandes digestores presurizados a vapor y equipados con agitadores. De este paso la carga se conduce a centrífugas de canasta, donde se separa el aceite en un tratamiento de 10 min, junto con una corriente de vapor. Se conducen a un secador rotatorio continuo para eliminar la humedad y se separan por una operación de malleo. Los núcleos se separan y embarcan a diferentes países donde se procesan por los diferentes métodos descritos con anterioridad. Las fibras se queman para dar calor a los calentadores de la planta de procesado inicial. En Estados Unidos casi todo este aceite se encauza a la manufactura de jabón.

[9]Copra Refining, *Chem. Met. Eng.* **52** (2) 148 (1944) (presenta diagrama de flujo).

Aceite de cacahuate. El aceite de cacahuate se produce por medio de prensas hidráulicas o del expulsor Anderson, a partir de cacahuates descascarados provenientes de varios lugares. El producto del primer exprimido en frío (18%) es comestible, parte se hidrogena; se refina para manufactura de margarina, aceites de cocina y ensalada, y algunas mantecas vegetales. De los exprimidos calientes adicionales se obtienen grados no comestibles y los utilizan los fabricantes de jabón.

Aceite tung. El aceite tung o aceite de madera de China se obtiene del fruto del árbol tung que crece en China. Desde 1923 existen plantaciones muy extensas en Florida y la producción de aceite tung es una de las principales industrias de ese estado. A causa de la gran demanda para terminados de secado rápido y las dificultades para obtener este aceite de China, se emplean varias modificaciones de otros aceites (Cap. 24) para este propósito; este aceite seca en una tercera parte del tiempo que requiere el aceite de linaza. Se obtiene por exprimido y el sedimento, no adecuado para alimentación de animales, se emplea como fertilizante por su alto contenido de fósforo y nitrógeno.

Aceite de ricino. Este popular aceite se obtiene a partir de las semillas de la planta de ricino que se encuentra en muchas regiones tropicales. Contiene de 35 a 55% de aceite y se exprime o extrae por disolventes. El grado más fino se reserva para propósitos medicinales; los que lo son menos se emplean en la manufactura de jabones transparentes, papel matamoscas y tinta para máquina de escribir, además de ser un lubricante para motores. Grandes cantidades de este aceite se sulfonan para producir el familiar aceite carmesí empleado como colorante de productos de algodón, particularmente con alizarina. El aceite de ricino deshidratado es un aceite de secado importante, como se describió en el capítulo 24. Este producto manufacturado se compara favorablemente con el aceite tung, importado en un principio.

Aceite de cártamo. El aceite de cártamo es el aceite comestible que ha tenido mayor crecimiento, en gran parte por su alto contenido (68%) de ácido linoleico, un ácido graso poliinsaturado. Se comercializa principalmente en alimentos que contienen grasas insaturadas como margarina y aceites para cocina y ensalada, para los cuales este aceite se adapta en una forma adecuada por su delicado sabor; también se emplea en pinturas y barnices. Se cultiva mucho en los estados lluviosos de la Gran Planicie en Estados Unidos y también en tierra empleada para trigo. El alimento de cártamo libre de aceite se emplea para consumo de ganado.

Procesamiento de aceites[10]

REFINACIÓN[11]. El procesamiento normal de aceites vegetales implica la eliminación de gomas o la refinación por vapor, blanqueo por adsorción, hidrogenación y desodorización. Estos pasos suelen ser por lote, aunque se emplean algunos procesos continuos.

[10]Gillies, *Shortenings, Margarines, and Food Oils*, Noyes, Park Ridge, N.J., 1974; Erickson, et al., *Handbook of Soy Oil Processing and Utilization*, Am. Oil Chem. Soc., 1980; ECT, 3d ed., vol. 9, 1980, pp. 795–831. Food Plant of the Future, *Food Eng.* **54** (3) 61 (1982).

[11]Wiederman, Degumming, Refining and Bleaching Soybean Oil, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **59** (3) 159 (1981).

Por coagulación se eliminan las gomas de los aceites con una pequeña cantidad (0.05%) de ácido fosfórico concentrado. En los métodos de refinación por álcalis, los ácidos grasos libres se neutralizan con un exceso de una solución al 0.1% de hidróxido de sodio y la mezcla se calienta a 75°C para romper cualquier emulsión que se haya formado. Las gomas y jabones se eliminan por centrifugación, y los ácidos grasos se recuperan por acidulación. La refinación por vapor comprende la eliminación de gomas, blanqueo, si es necesario, y tratamiento con rocío de vapor a alto vacío para que los ácidos grasos se separen por destilación.

BLANQUEO. El blanqueo se logra con el empleo de arcillas de bentonita adsortivas en el caso de aceites comestibles, y por reacciones químicas en el caso de los no comestibles. El aceite blanqueado, si es para uso de ensaladas, se sujeta a un tratamiento de *invernización* que elimina cualquier material que se solidifica a bajas temperaturas. Esto se logra al enfriar a 5°C y filtrar cualquier material solidificado.

HIDROGENACIÓN.[12] La hidrogenación o endurecimiento, como se aplica a grasas y aceites, se puede definir como la conversión de varios radicales insaturados de glicéridos grasos en glicéridos totalmente saturados por la adición de hidrógeno en presencia de un catalizador. Algunas grasas y aceites, como los de soya, semilla de algodón, pescado, ballena y cacahuate, por una hidrogenación parcial se convierten en grasas de una composición más adecuada para mantecas, margarina y otros propósitos comestibles, así como para la manufactura de jabón y otros muchos empleos industriales. El objetivo de la hidrogenación no es elevar solamente el punto de fusión sino mejorar las cualidades de almacenamiento, sabor y olor de muchos aceites. Con frecuencia ocurre también una isomerización que proporciona un incremento significativo en el punto de fusión y que es provocado, por ejemplo, por la isomerización de ácido oleico (cis) a ácido elaídico (trans). Como la reacción en sí es exotérmica, la principal necesidad de energía son la producción de hidrógeno, y el calentamiento, bombeo y filtrado del aceite. La reacción general es la siguiente:

$$(C_{17}H_{33}COO)_3C_3H_5 + 3H_2 \xrightarrow{Ni} (C_{17}H_{35}COO)_3C_3H_5 \qquad \Delta H = -420.8 \text{ kJ/kg}$$

La fabricación de aceites hidrogenados requiere varios tipos de equipo: generadores de hidrógeno, catalizadores, refinadores de aceite en un paso previo a la hidrogenación, un convertidor donde ésta se realiza y un equipo para tratamiento de la grasa, posterior a la hidrogenación. En la figura 28.6 se muestra un tipo de convertidor continuo, pero normalmente el proceso es por lotes.[13]

El hidrógeno se puede producir por muchos métodos, pero el proceso de vapor de hidrocarburos es el más utilizado. Ya que los compuestos de azufre gaseosos (H_2S, SO_2, etc.) son fuertes venenos catalizadores aun en pequeñas cantidades, así como el monóxido de carbono, pero en menor cantidad, es muy importante que el hidrógeno esté libre de estos venenos, así como de sustancias que puedan desarrollar un sabor en el producto final. La cantidad necesaria de hidrógeno está en relación con el grado de insaturación requerida, que se mide por el descenso del número de yodo del aceite durante la hidrogenación. La cantidad teórica que se necesita para reducir el número de yodo en una unidad es de 0.95 m^3 de hidrógeno por tonelada métrica de aceite. El catalizador[14] empleado en forma comercial es el níquel. Generalmente se fabrica por el proceso líquido o reducido húmedo.

[12] Allen, Hydrogenation, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **58** (3) 166 (1981); Albright, Theory and Chemistry for the Hydrogenation of Fatty Oils, *Chem. Eng.* **74** (19) 197 (1967); Commercial Processes for Hydrogenating Fatty Oils, *Chem. Eng.* **74** (21) 249 (1967).

[13] Para detalles de estos procesos véase el Cap. 7.

Catalizador y aceite insaturado se introducen en un recipiente cerrado cilíndrico y alto, diseñado especialmente, y equipado para lograr un control exacto de temperatura. La carga se calienta con tanta rapidez como sea posible a una temperatura tan alta como 240°C, pero 190°C es la temperatura común. Las presiones de operación normal son 200 a 700 kPa. El formiato de níquel comienza la reducción a unos 150°C:

$$Ni(HCOO)_2 \cdot 2H_2O \rightarrow \dot{N}i + 2CO_2 + H_2 + 2H_2O$$

La carga se mantiene a máxima temperatura durante una hora y después se enfría. Durante los periodos de reducción y enfriamiento se burbujea hidrógeno a través del aceite con el simple propósito de extraer los productos de descomposición del aceite. Al completarse la reducción se puede bombear la carga directamente al convertidor o formarse en bloques, escamas o gránulos para uso posterior.

El grado de hidrogenación se revisa y controla por medio de un refractómetro para indicar las propiedades físicas (saturación y punto de fusión). El catalizador se filtra y se puede volver a utilizar. Ya que la hidrogenación es exotérmica, el calor se debe eliminar por un intercambiador. Se puede utilizar hidrogenación selectiva o dirigida mediante la cual los ácidos grasos poliinsaturados pueden convertirse en monoinsaturados antes de que ocurra una conversión significativa de ellos en ácidos grasos saturados. También se pueden cambiar las condiciones para que se permita la hidrogenación de ácidos grasos mono y poliinsaturados en forma simultánea.

DESODORIZACIÓN. La desodorización se logra al pasar una corriente de vapor sobrecalentado a través del aceite (si es hidrogenado, mientras está caliente y en fase líquida) a un alto vacío de 138 a 800 Pa y 210 a 275°C; así se elimina la mayor parte de los compuestos que provocan olores y también se destruyen muchos pigmentos presentes. El empaque final se realiza en una atmósfera de nitrógeno para evitar cualquier oxidación dañina.[15]

GRASAS Y ACEITES ANIMALES

Gran cantidad de procesos químicos han mejorado la calidad de grasas y aceites animales, que comenzaron con la hidrogenación y ahora se han intensificado con interesterificación e isomerización.

[14] Burke, Catalysts, *Chem. Week* **111** (19) 35 (1972).

[15] Gavin, Deodorization and Finished Oil Handling, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **59** (3) 175 (1981).

Aceite de pata de vaca. Piel, huesos, y patas de bovino (excluyendo las pezuñas) se hierven o mantienen en agua durante 10 h para separar la grasa, que se recoge de la superficie del agua y después de filtrarse a través de una tela, se calienta en un autoclave a 121°C durante varias horas. El autoclave se enfría y el contenido se deja reposar: el aceite se separa después y se filtra mediante bolsas de franela y se conduce a la refinería donde se *granea*, lo que requiere dos semanas a 1°C. La estearina se prensa nuevamente y ello produce un aceite de segundo grado. La variedad pura se emplea para aceitar relojes y otro tipo de maquinaria fina y el segundo grado en las industrias textil y de la piel. La estearina que queda del segundo prensado se utiliza en la fabricación de jabón.

Aceite de ballena. Este aceite se obtiene actualmente en modernas fábricas flotantes que atrapan, destazan y procesan a estos mamíferos en el lugar mismo de la caza. Para preparar el aceite, la grasa se separa en tiras de la carne y se hierve en digestores abiertos. El aceite de mejor calidad se separa primero: es prácticamente inodoro, de color muy claro y contiene muy pocos ácidos grasos libres. Al continuar la ebullición se obtiene un aceite de segundo grado y se puede obtener hasta un tercer grado si el residuo de la operación se calienta a presión. Todos los grados se centrifugan para clarificarlos y secarlos antes de que se almacenen. Este tipo de aceites se utilizan en la manufactura de sustitutos de manteca y jabón.[16] Los aceites de pescado y ballena contienen ácidos grasos insaturados con cadenas de 14 a 20 átomos de carbono y hasta seis enlaces dobles.

Aceite de hígado de bacalao. Este aceite, cuyo valor fue muy bien conocido antes del descubrimiento de las vitaminas, se preparó originalmente al colocar pescado en barriles y permitir su descomposición hasta que el aceite flotara en la superficie. Ahora se obtiene por cocimiento en vapor de los hígados (y otras partes) de bacalao y halibut hasta que una espuma blanca flota en la superficie. Por lo general esto tarda 30 min, después de lo cual la masa se deja reposar 5 min, se decanta y se exprime. El aceite que se utiliza para propósitos medicinales se filtra, blanquea e inverniza. Es rico en vitaminas A y D. Los grados inferiores se emplean para el terminado de pieles y para alimento de aves de corral.

Aceite de hígado de tiburón. Investigaciones recientes han demostrado que el aceite obtenido a partir del hígado del tiburón *Galeorhinus zyopterus* contiene más vitaminas A y D que los aceites de hígado de halibut y bacalao. En 1950, la vitamina A se produjo sintéticamente en forma comercial[17] y este proceso produjo una baja considerable en el mercado inicialmente mantenido por los aceites de hígado de pescado. Este proceso de síntesis de 12 pasos se basa en citral, formaldehído y ácido acético como materias primas. Para mayor información véanse vitaminas en el capítulo 40.

Aceites de pescado. Sardina, salmón y sábalo[18] frescos se cuecen al vapor durante cortos periodos y se prensan. El aceite se deja separar (o se centrifuga) y se inverniza. El resto del pescado se seca, pulveriza y se vende como alimento. En promedio, cada pescado contiene 20% de aceite en peso. Estos aceites se utilizan en pinturas, como lubricantes y en la manufactura de pieles y jabón blando, y cuando se sulfona produce varios tipos de aceite color rojo carmín.

[16]Industrial Use of Whale Oil, *CHEMTECH* **6** (5) 322 (1976).
[17]O'Connor, Synthetic Vitamin A, *Chem. Eng.* **57** (4) 146 (1950).
[18]Stansby, *Fish Oils*, Avi, Westport, Conn., 1967.

En la figura 28.1 se presentan las grandes cantidades de *mantequilla* y *sebo* producidas para alimento en Estados Unidos. El sebo se obtiene en forma similar a la manteca y la mantequilla se obtiene por medio de centrífugas.

Lardo. El lardo y su aceite son las grasas animales más importantes y se producen a partir de la grasa de cerdo. El aceite de lardo es el más importante de los aceites animales y se exprime de la grasa blanca como lardo no comestible. El lardo se ha degradado fundamentalmente por conversiones químicas modernas, interesterificación e isomerización, que se analizan más adelante.

Procesamiento

REACCIONES DE ISOMERIZACIÓN. Además de la formación de compuestos más saturados durante la hidrogenación (Figs. 28.5 y 28.6), la reacción también puede formar isómeros de ácidos grasos insaturados. Pueden ser isómeros de posición que se forman a partir de la migración de dobles enlaces, o isómeros geométricos (espaciales) de la conversión de formas cis naturales en formas trans. Estos isómeros son de considerable interés porque proporcionan diferentes propiedades físicas. También se sabe que la velocidad de hidrogenación de los diferentes isómeros varía, por lo que su presencia afecta la velocidad de reacción total y composición final.[19] Una explicación de la isomerización se basa en la media de hidrogenación-deshidrogenación. Durante la hidrogenación, un átomo de hidrógeno se puede unir a cualquier terminal de doble enlace y formar un radical libre que probablemente aún esté unido a un catalizador. Este radical libre es un tanto inestable y si el catalizador sólo está parcialmente cubierto con hidrógeno, se puede eliminar un átomo de hidrógeno del carbono cercano al radical libre para formar nuevamente el doble enlace. Por esta forma se puede formar un isómero posicional o se regenera el enlace en su posición inicial. Ya que la formación de un centro de radicales libres permite una rotación libre, el nuevo compuesto insaturado se puede transformar en una configuración cis o trans de acuerdo con la estabilidad termodinámica de cada forma. Resultados experimentales sugieren una relación de equilibrio *trans*-oleico (elaídico)/*cis*-oleico de por lo menos 2:1[20].

En resumen: "El procesador de grasas comestibles puede purificar en mayor grado los aceites naturales crudos. Puede cambiar el carácter de la cadena lateral de ácidos grasos por hidrogenación y puede cambiar sus posiciones relativas en el triglicérido al azar o en forma controlable por interesterificación. Puede crear sólidos en el mismo lugar de fabricación, agregarlos o eliminarlos y hacer que tengan un carácter duro o suave. Con esta flexibilidad, el procesador puede ofrecer al público una variedad de alimentos sabrosos y nutritivos; y si es necesario producir grasas con propiedades nutritivas especiales, tiene los medios para hacerlo."[21]

[19]Allen and Kiess, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **33** 355 (1956).
[20]Para más detalles véase James, *Homogeneous Hydrogen*, Wiley-Interscience, New York, 1975.
[21]Sanders, Processing of Food Fats, *Food Technol.* **13** (1) 41 (1959).

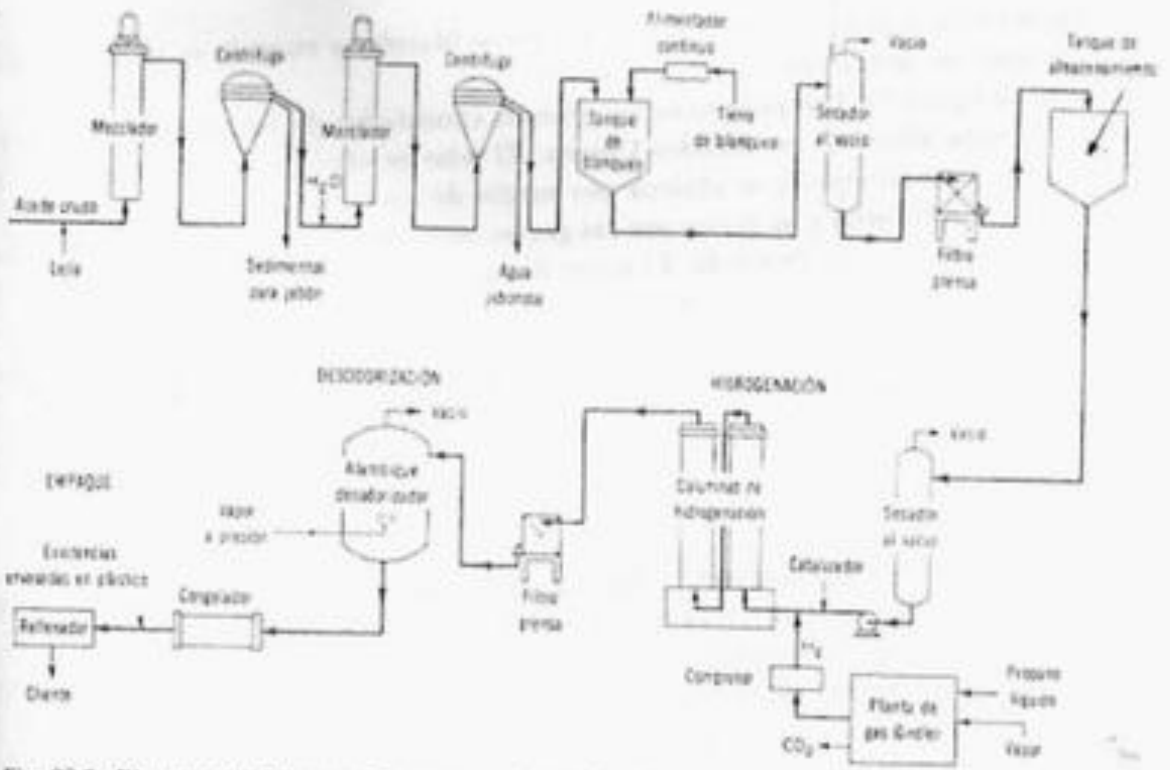
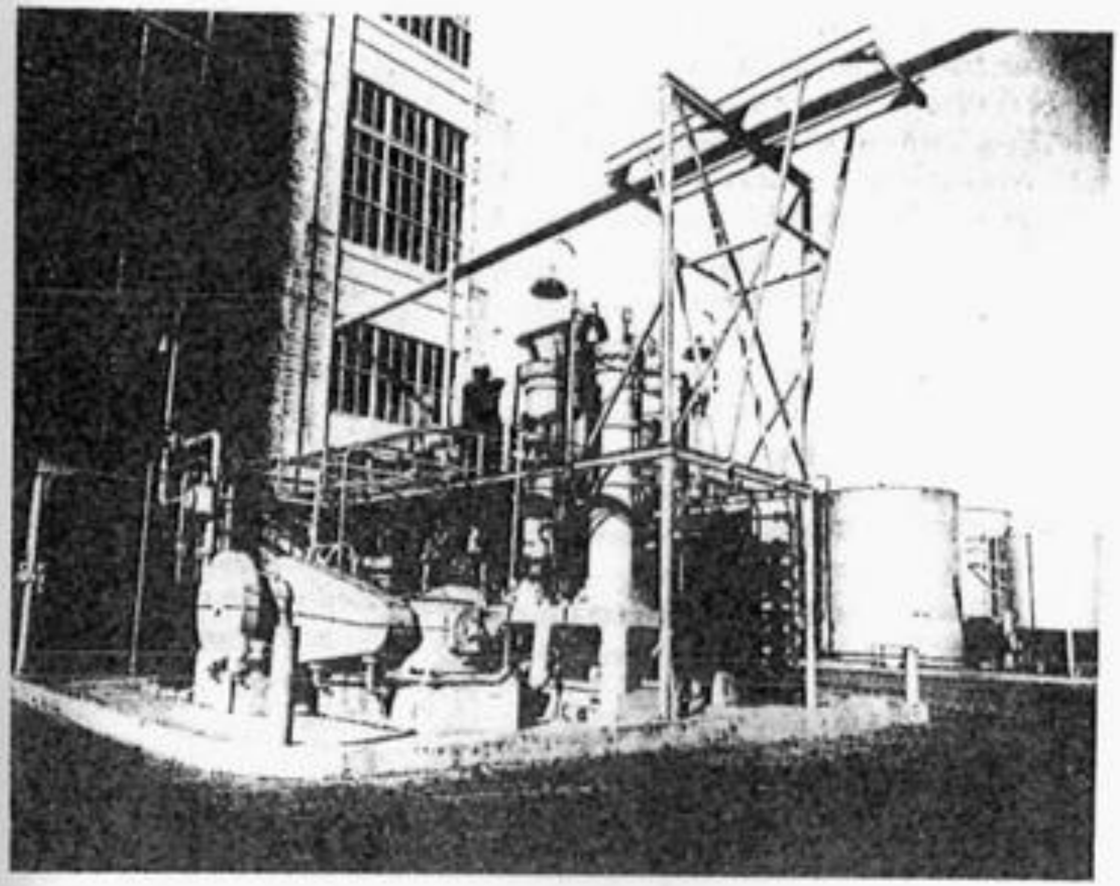


Fig. 28.5. Diagrama de flujo para el proceso continuo de aceites comestibles, vegetales o animales, que comprende refinación, blanqueo, hidrogenación y desodorización. (*Procter & Gamble Co.*)



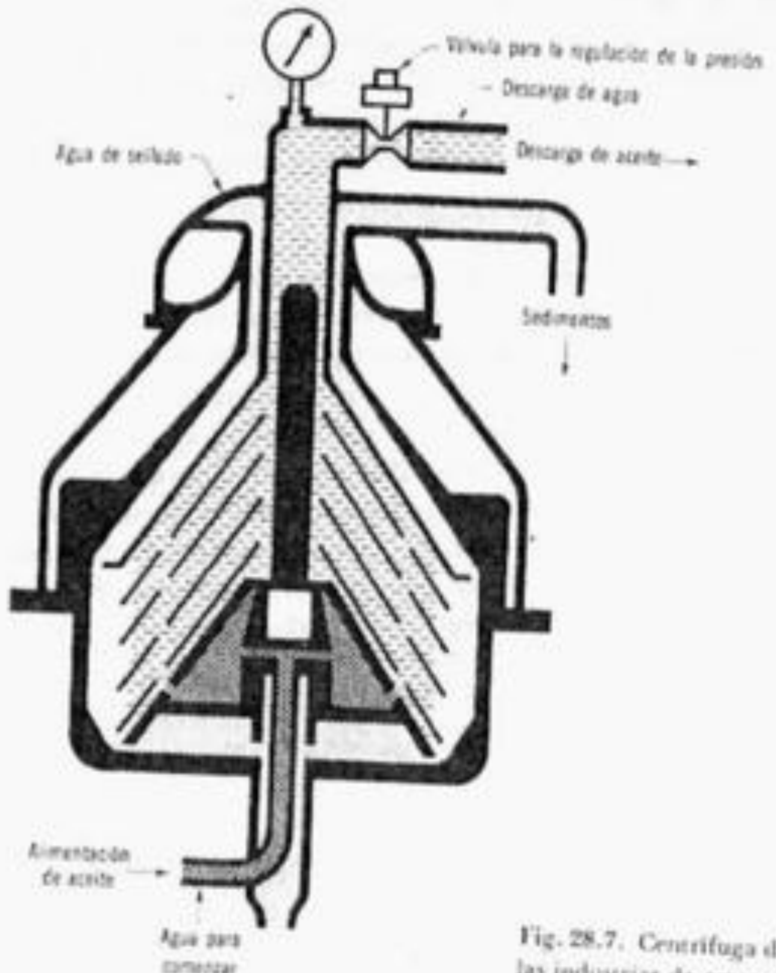


Fig. 28.7. Centrífuga de separación continua empleada en las industrias de grasas y aceites. (*Procter & Gamble Co.*)

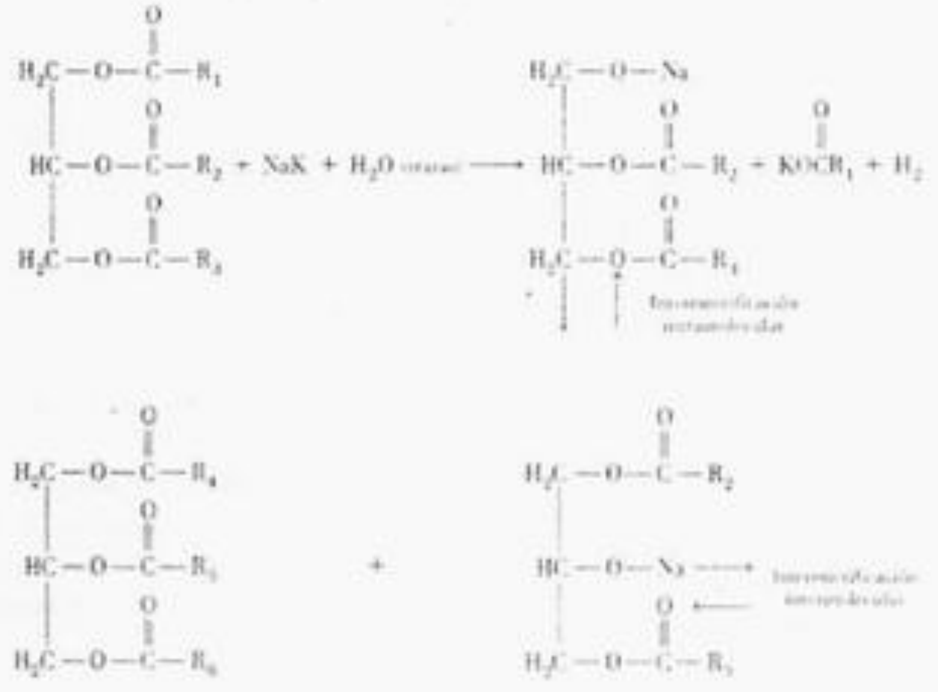
INTERESTERIFICACIÓN. Un gran avance en la química de las grasas, que afectó la cantidad total de grasas crudas utilizadas en la manufactura de manteca, fue el perfeccionamiento en laboratorio y la producción a gran escala de mantecas con lardo procesadas por interesterificaciones al azar y dirigidas.[22] Durante muchos años la mezcla de lardo con manteca se detuvo por algunas características indeseables del lardo: tiene una apariencia granosa, translúcida y un tiempo de solidificación breve por lo cual la grasa presenta buena posibilidad de manejarse, no es muy dura ni muy suave. Sin embargo, su granulosidad y corto intervalo plástico requiere un rearreglo químico de los glicéridos para su uso en mantecas de alto grado. Su granulosidad se debe a la presencia de gran cantidad de moléculas triglicéridas saturadas con cadenas de ácidos grasos insaturados, esteárico y palmítico. Cerca de 26% de los triglicéridos del lardo tienen esta estructura. La predominancia de un tipo en particular de triglicérido promueve el depósito de esta fracción en cristales mayores a corto plazo. Sin embargo, si el lardo se seca y calienta cuidadosamente a 80°C durante 30 min con un catalizador alcalino (metóxido de sodio o aleación de Na-K), las cadenas laterales emigran entre los residuos glicerídicos y en pocos minutos y en condiciones adecuadas ocurre una dis-

[22] Cortesía de Going, Procter & Gamble Co.; Hawley and Holman, Directed Interesterif-

tribución al azar. La neutralización del catalizador detiene la reacción. En este proceso de propiciar una distribución al azar, la estructura indeseable de triglicéridos disaturados desciende de 26 a 3.5%. Así se evita la granulosidad del lardo por *distribución al azar*. Muchas grasas basadas en lardo se producen de esta forma.[23]

Para aumentar el tiempo de solidificación del lardo se requiere un procesamiento adicional. La mayor parte de los sólidos del lardo o del lardo con distribución al azar son glicéridos disaturados, lo que da a esta grasa poca o ninguna resistencia al calor, ya que se funden a temperaturas atmosféricas mayores. Idealmente, lo que se desea es un proceso que utilice disaturados para que produzca trisaturados y triinsaturados que no cambien su estado físico en el intervalo de temperatura ambiente, pero que permanezcan sólidos y líquidos, respectivamente. Esto se puede lograr en lo que se denomina *interesterificación dirigida*.[24] Si la masa del lardo con distribución al azar se congela en presencia de un catalizador para rearreglos activo, los sólidos de grasa en estado transitivo se precipitan irreversiblemente. Al enfriarse la masa fundida, los primeros sólidos que se separan son los trisaturados. Si la temperatura se mantiene ligeramente inferior al punto de fusión de los trisaturados, se continúan separando, mientras que la masa fundida se rearregla constantemente de ácidos grasos saturados a trisaturados en un intento inútil de alcanzar el equilibrio. Por eso la composición del lardo cambia con el tiempo y los trisaturados y triinsaturados aumentan a expensas de los mono y disaturados. Cuando se neutraliza el catalizador, la composición permanece congelada en la nueva forma.

Reacciones de interesterificación:



[23]Going, U.S. Patent 2.309.949 (1943); Van der Wal et al., U.S. Patent 2,571.315 (1951); Holman et al., U.S. Patent 2,738.278 (1956).

[24]Eckey, U.S. Patents 2.422,531 and 2.442,532 (1948); Hawley, U.S. Patent 2.733.251 (1956); Holman et al., U.S. Patents 2,875,066 and 2,875.067 (1959).

Estas reacciones proceden de un equilibrio estadísticamente al azar de combinaciones de ácidos grasos en las moléculas de triglicéridos. En una interesterificación dirigida, una molécula cristaliza cuando sus tres ácidos grasos están saturados.

El diagrama de flujo de la figura 28.8 presenta los pasos del proceso en rearreglo. El lardo seco se cataliza con una aleación de sodio-potasio, se mezcla, se congela en dos etapas y se cristaliza. El punto final se controla por el punto de oscuridad. La masa de reacción se neutraliza y calienta para separar la fase grasosa de la fase jabonosa que se forma durante la neutralización del catalizador.

CERAS[25]

Existen ceras animales, vegetales, minerales y sintéticas según la fuente de donde provengan. Las ceras animales se secretan como recubiertas protectoras por ciertos insectos. Las ceras vegetales se encuentran como recubrimiento de hojas, flores, tallos y semillas. Las ceras minerales son las ceras parafínicas obtenidas del petróleo, y algunas ceras se producen a partir de carbón, turba y lignito. Las ceras minerales del petróleo no son ceras verdaderas (ésteres), pero se clasifican de esta forma por sus características físicas.

CERA DE ABEJAS. Probablemente ésta es la cera mejor conocida. Se extrae de los panales por medio de disolventes, exprimido o ebullición en agua. Algunas velas contienen más de 50% de esta cera.

CERA DE CARNAUBA. Esta cera se obtiene de la palma carnauba, que crece en Brasil. Las hojas se cortan, se secan durante tres días y se envían al batidor. El secado afloja la cera, que se puede liberar fácilmente de la hoja cortada y cae al suelo, donde se reúne al final del día y se funde. Se obtiene menos de un litro de cera fundida a partir de 19 L de cera pulverizada. Esta cera fundida se filtra a través de tela, se deja endurecer y de esta forma se puede vender. Una palma produce unos 90 g de cera al año. Este producto se emplea como ingrediente de abrillantadores de pisos, cera para automóviles y muebles, en papel carbón, velas y en algunos productos moldeados.

ESPERMACETI. El aceite extraído de la cabeza de ballena y de algunas partes de la esperma de la ballena en realidad es una cera por su composición química. El esper

[25]Bennett, *Industrial Waxes*, 2d ed., Chem. Publ. Co., New York, 1975.

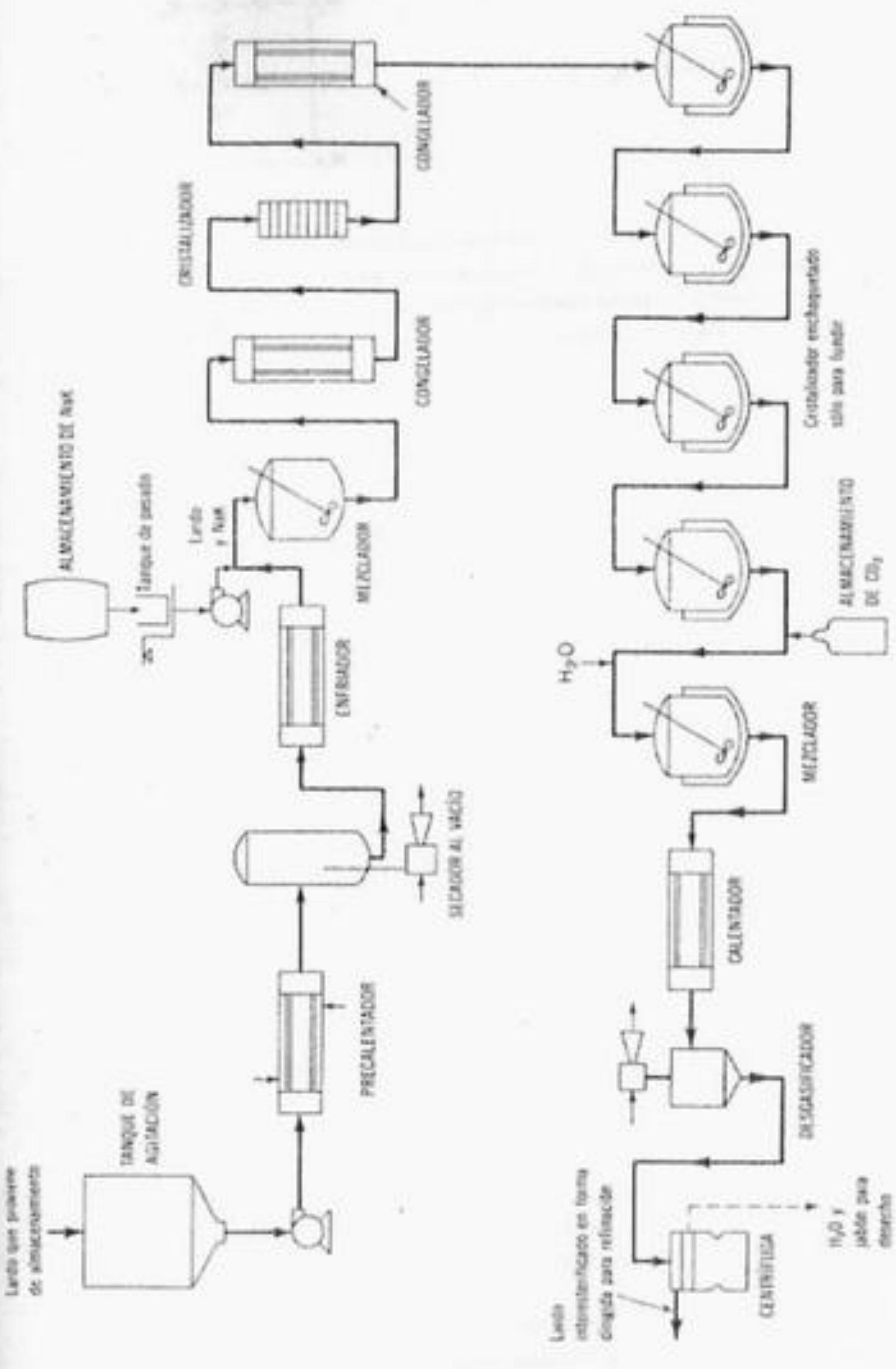


Fig. 28.8. Diagrama de flujo para la producción continua de lardo por interesterificación dirigida. (*Procter & Gamble Co.*)

maceti es importante en lubricación. El aceite de la cabeza, después de que se congel y se trata se transforma en cera sólida. Constituye un 11% del aceite original y buen parte es palmitato de cetilo. Se funde, se trata con una solución de sosa cáustica diluid caliente, se lava con agua y se coloca en moldes para que solidifique. Es translúcida inodora e insípida y se utiliza principalmente como base de ungüentos. Al metila aceite de esperma, Archer-Daniels-Midland ha obtenido un lubricante de baja tensiór superficial (0.0017 a 0.0018 N/m).

OZOQUERITA. Éste es el nombre que se le da a ciertas ceras minerales que se producen en forma natural. La ozoquerita que se conoce comercialmente es una cera particular que se encuentra en Europa oriental, pero ceras similares importantes se pueden encontrar en muchos sitios. Una variedad extraída en Utah se conoce como cera-Utah o como ozoquerita Utha. Ésta puede sustituir a la otra y se emplea principalmente para aislamientos eléctricos, artículos a prueba de agua e impregnación.

CERA PARAFINA. Esta cera se concentra en algunas reacciones de aceite de lubricación como resultado de destilación y se separa por congelamiento y filtros prensa (Cap. 37). La extracción de fracciones de aceite de lubricación, por ejemplo, con una mezcla de etil metil cetona y benceno, seguida de una destilación en fracciones estrechas de ebullición, produce ceras microcristalinas.

CERA MONTAN. El nombre de cera montan generalmente se aplica a la obtenida de una cera bituminosa extraída con disolventes de lignito bituminoso o esquisto, pero se puede obtener una cera similar a partir de turba o carbón pardo. Sus aplicaciones más importantes comprenden aislamientos eléctricos, abrillantadores y pastas.

CERA DE CANDELILLA. Ésta es la tercera cera más importante en Estados Unidos por su volumen y se fabrica a partir de la ebullición de los tallos de una planta común en México y en el Suroeste de Estados Unidos, con una mezcla de agua-ácido sulfúrico y la separación de la cera que flota sobre el líquido. Otro método de obtener esta cera es al extraerla de los tallos con hexano y recuperar la cera por destilación del disolvente.[26]

CERAS SINTÉTICAS. Se emplean varios materiales para producir ceras sintéticas. Los Carbowaxes son polietilenglicoles de alto peso molecular; son útiles como emulsificadores de ceras, y además ellos mismos son céreos. Los alcoholes alifáticos mayores se emplean como sustitutos de cera emulsificados. Otras ceras sintéticas se producen a partir de ácidos grasos y aminas y ceras de parafina cloradas.

REFERENCIAS SELECTAS

Bennett, H.: *Industrial Waxes*, 2d ed., Chem. Publ. Co., 1975.
Erickson, D. R. et al.: *Handbook of Soy Oil Processing*, Am. Oil Chem. Soc., 1980.
Getcho, M.: *Edible Oils and Fats, Recent Developments*, Noyes, Park Ridge, N.J., 1979.
Gillies, M. T.: *Shortenings, Margarine and Food Oils*, Noyes, Park Ridge, N.J., 1974.

Hanahan, D. J. (ed.): *Progress in the Chemistry of Fats and Other Lipids*, vol. 16, Pergamon, Oxford, 1978.
Meara, M. L.: *Physical Properties of Oils and Fats*, British Food Manufacturers Industrial Research Assoc., 1978.
Price, C. A. (ed.): *Reports of the Progress of Applied Chemistry*, Academic, London, 1975.
Pryde, E. H., L. H. Princen, and K. D. Mukherjee: *New Sources of Fats and Oils*, ACS, Columbus, Ohio, 1981.
Pryde, E. H.: *Fatty Acids*, Am. Oil Chem. Soc., 1979.
Smith, A. K.: *Soybeans, Chemistry and Technology*, Avi, Westport, Conn., 1972.
Swern, D. (ed.): *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, 4th ed., Wiley, New York, vol. 1, 1979; vol. 2, 1982.
Tooley, P.: *Fats, Oils and Waxes*, John Murray, London, 1971.
Weiss, T. J.: *Food Oils and Their Uses*, Avi, Westport, Conn., 1970.

Capítulo 29

Jabones y detergentes

La industria del lavado, mejor conocida como industria del jabón, tiene más de 2000 años de antigüedad, ya que se han encontrado los restos de una fábrica de jabón en las excavaciones de Pompeya. Sin embargo, entre todas las industrias de procesos químicos, ninguna ha tenido un cambio tan radical en la materia prima de origen químico como las industrias del lavado. En forma general se ha aceptado que el uso de jabón de tocador por habitante es una guía confiable de la calidad de vida de cualquier país.

HISTORIA. En realidad, el jabón nunca se "descubrió", sino que evolucionó gradualmente de mezclas simples de materiales alcalinos y grasos. Plinio El Viejo descubrió la manufactura de jabones duros y suaves en el siglo I, pero no fue sino hasta el siglo XIII cuando el jabón se produjo en cantidad suficiente para dar forma a una industria. Hasta el comienzo del siglo XIX se creyó que el jabón era una mezcla mecánica de grasas y álcalis; un químico francés, Chevreul, mostró que la formación del jabón era una reacción química. Domeier finalizó su investigación acerca de la recuperación de glicerina a partir de mezclas de saponificación en este periodo. Sólo hasta que se produjo el importante descubrimiento de Leblanc para producir carbonato de sodio a bajo costo a partir de cloruro de sodio, se dejaron de utilizar sustancias alcalinas obtenidas de la lixiviación cruda de cenizas de madera o partir de la evaporación de aguas alcalinas de ocurrencia natural, por ejemplo, del río Nilo.

La escasez de materia prima durante la Primera Guerra Mundial condujo a los alemanes al desarrollo de "jabones sintéticos" o detergentes. Se componían de sulfonatos de alquil-naftaleno de cadena corta, que eran buenos agentes humectantes pero malos en acción detergente. Este hecho inició el interés mundial por el desarrollo de detergentes y hoy continúa aún este tipo de desarrollos. El desarrollo ha progresado desde los originales compuestos de cadena corta, a través de los sulfatos alcohólicos de cadena larga de las décadas de 1920 y 1930, y de los sulfonatos de alquilo-arilo de cadena larga en la década de 1940, hasta los compuestos de cadena ramificada de las siguientes dos décadas. Durante la década de 1960 resaltó la importancia de producir productos biodegradables, lo que provocó el regreso a las cadenas largas lineales ya que sólo este tipo de cadenas se pueden biodegradar fácilmente.

USOS Y ECONOMÍA.[1] En 1981 el valor total de embarques de surfactantes y jabones fue de 10 701 millones de dólares. De esto, el valor de los jabones de uso doméstico fue-

[1] *U.S. Industrial Outlook, 1982*, U.S. Dept. of Commerce; Layman, Surfactants—A Mature Market with Potential, *Chem. Eng. News* **60** (2) 13 (1982); Moffet and von Hennig, Detergent Activities, *Soap Cosmet. Chem. Spec.* **57** (9) 29 (1981); Piellisch, Stronger Than Dirt: The Battle of the Detergent Chemicals, *Chem. Bus.* June 29, 1981, p. 33.

de 1500 millones de dólares y de 4000 millones de dólares para los productos detergentes domésticos. De una demanda de 3200 kt, el jabón representó 39% con una demanda de 540 kt y 840 kt[1a] para detergentes. La diferencia fue cubierta por los usos industriales. La figura 29.1 y las tablas 29.1 y 29.3 muestran el cambio gradual del jabón por detergentes en el mercado doméstico.

Los principales usos a nivel familiar de estos materiales son en productos de lavandería, jabones de tocador, champús, productos para lavado de enseres de cocina y de limpieza. Los usos industriales comprenden productos de limpieza, surfactantes especiales para germicidas destinados a hospitales, acondicionadores de productos terminados, emulsificantes para cosméticos, agentes para proporcionar fluidez y capacidad de humectación para productos químicos agrícolas, y coadyuvantes para el procesamiento de hule. Gran parte del empleo potencial es para aumentar la recuperación de petróleo a partir de los pozos petroleros "agotados".

DETERGENTES[2]

Los detergentes difieren de los jabones por su modo de actuar con aguas duras. Los jabones forman compuestos insolubles con los iones de magnesio y de calcio presentes en

[1a] t = 1000 kg; kt = 10^6 kg.

[2] Científicamente hablando, el término detergente comprende tanto jabones como detergentes sintéticos o "syndets" (*synthetic detergents*), pero se utiliza ampliamente para diferenciar entre compuestos de limpieza sintéticos y jabón. No se emplea de esta manera en este libro. La U.S. Tariff Commission habla sobre los detergentes bajo el nombre de agentes de superficie activa o surfactantes bajo la clasificación general de compuestos químicos orgánicos sintéticos.

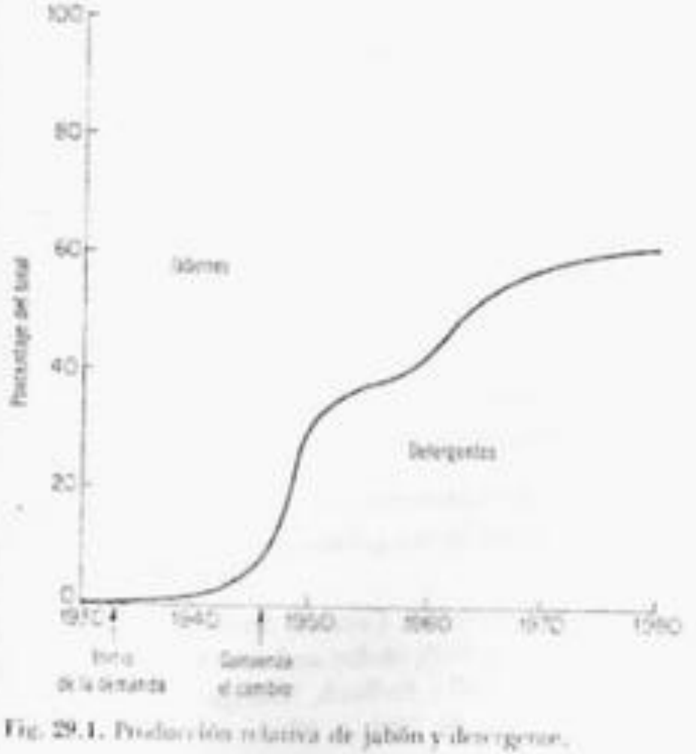


Fig. 29.1. Producción relativa de jabón y detergente.

Tabla 29.1 Producción y ventas de jabones y surfactantes

	Jabón		Surfactantes		Total	
	10^6\$	kt	10^6\$	kt	10^6\$	kt
1940	313	1455	7	13	320	1468
1945	527	1717	35	68	562	1785
1950	540	1308	294	655	834	1963
1960	376	558	953	1789	1329	2347
1970	427	567	1379	2565	1806	3132
1980	1030	545	8430	2663	9460	3208

FUENTE: CPI 4, chap. 29; *U.S. Industrial Outlook, 1982*, U.S. Dept. of Commerce.

el agua dura; estos compuestos insolubles se precipitan y reducen las acciones espumante y limpiadora. Los detergentes pueden reaccionar con los iones de agua dura, pero los productos resultantes son solubles o permanecen dispersos en forma coloidal en el agua. La tabla 29.2 ilustra las diferencias entre jabones y detergentes en relación a su composición y manufactura. La tabla 29.3 muestra el consumo de surfactantes en detergentes.

Los detergentes se han dividido en cuatro grupos principales: aniónicos, catiónicos, no iónicos y anfotéricos. El grupo mayor lo forman los aniónicos que normalmente son las sales de sodio de un sulfato o sulfonato orgánico. Los detergentes se pueden formular de modo que se obtenga un producto de las características deseadas para que tenga un poder limpiador óptimo, limpieza máxima por unidad de costo, así como máxima biodegradabilidad. Por lo común los productos comerciales tienen ventajas y desventajas en cuanto a las propiedades deseadas.

La eliminación de manchas se logra por medio de su humectación, emulsificación, dispersión o disolubilización por el agente limpiador. Las moléculas de detergentes se pueden agregar en agua en racimos esféricos llamados micelas. La parte no polar o de hidrocarburo de las moléculas se reúnen en el interior de la micela y el grupo

Tabla 29.2 Jabones y detergentes

Para fabricar detergentes sintéticos
Alquilbenceno + óleum → alquilbenceno sulfonato
Alcohol graso de sebo + óleum → sulfato de alcohol graso
Sulfonato + sulfato + NaOH → sales sódicas
Sales sódicas + aditivos, etc. → detergentes
Para fabricar jabón
Sebo + hidrólisis (separación de grasas) → ácido graso de sebo
Ácido graso de sebo + NaOH → sal sódica de ácido graso
Sal de ácido graso + builders (mejoradores), etc. → jabón

Tabla 29.3 Consumo de surfactantes para detergentes (en kilotoneladas métricas)

	Polvos	Líquidos
Aniónicos		
Alquilbenceno sulfonato	148	43
Alcohol etoxisulfatos	45	Ligero
Alcohol sulfatos	23	
No iónicos		
Alcohol etoxilatos	45	41
Alquil fenol etoxilatos	5	5
Aminas, amino óxidos	5	5

FUENTE: *Chem. Week* 127 (20) 33 (1980).

polar en el exterior. Los compuestos solubles en aceite pero insolubles en agua, como colorantes, con frecuencia se disuelven en el centro de la micela atraídos por los grupos de hidrocarburos. Este proceso se conoce como solubilización.[3]

Los detergentes y jabones tienen grupos afines al agua (hidrofílicos) en un extremo de la molécula y grupos repelentes al agua (hidrofóbicos) en el otro. Estas propiedades especiales se toman en cuenta para la eliminación de manchas.

Durante las décadas de 1960 y 1970, la composición de los detergentes sufrió cambios drásticos debido a aspectos de tipo ambiental.[4] Los estudios indican que los fosfatos originados en detergentes pueden contribuir a la eutroficación de los lagos, por lo que el empleo de los fosfatos en detergentes se prohibió en algunas áreas de Estados Unidos. Se formularon muchos sustitutos diferentes como detergentes, pero muchos se consideraron inseguros y después se rechazaron. La posición que ha adoptado la industria de los detergentes ha sido la de que los fosfatos en aguas de desecho se pueden eliminar por medio de un tratamiento especial en plantas de tratamiento de basura y, en vista de la probada ausencia de toxicidad de fosfatos, su sustitución puede no ser la solución más deseable. Las industrias del jabón y detergente, así como la de sus proveedores, tiene una enorme tarea al probar todos los materiales nuevos respecto de los efectos posibles sobre el medio, y se requerirá una investigación intensa para que este problema se pueda resolver.

Materias primas

Un gran volumen de compuestos orgánicos activos, o surfactantes,[5] para detergentes y jabones se fabrican en su forma final por las compañías de jabones y detergentes. Ejemplos de ellos son el alquilbencen sulfonato (ABS) y sulfatos de alcoholes grasos, que este tipo de compañías fabrica en cientos de millones de kilogramos. El mismo caso ocurre con los ácidos grasos, materiales básicos para jabones. La mayor parte de los materiales inorgánicos se deben adquirir; tal es el caso del óleum, la sosa cáustica, varios fosfatos de sodio y gran número de aditivos; estos últimos comprenden 3% o menos del total del peso del producto.

SURFACTANTES. Comprenden "cualquier compuesto que afecta (generalmente reduce) la tensión superficial al disolverse en agua o en soluciones acuosas, o que de modo similar afecta la tensión interfacial entre dos líquidos. El jabón es un material de este tipo, pero el término se aplica con más frecuencia a los derivados orgánicos como las sales de sodio de sulfatos o sulfonatos de alto peso molecular".[6] Los surfactantes de jabones y detergentes sintéticos realizan la principal limpieza y espumación de la acción lavadora, en la misma forma, por medio de la reducción de la tensión superficial. El

[3] *McGraw-Hill Encyclopedia of Science and Technology*, 5th ed., vol. 12, McGraw-Hill, New York, 1982, p. 488.

[4] For Detergent Producers, the Question Is Which? *Chem. Week* **129** (4) 44 (1980).

[5] Abreviatura de agentes de superficie activa (*surface-active agents*).

[6] Rose, *The Condensed Chemical Dictionary*, 6th ed., Reinhold, New York, 1961.

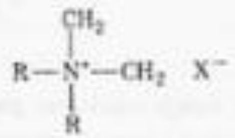
proceso de limpieza consiste en 1) la humectación cuidadosa de la suciedad y de la superficie del artículo que va a lavarse con la solución de jabón o detergente, 2) la eliminación de la suciedad de la superficie y 3) lograr que la suciedad se mantenga en una solución estable o suspensión (detergencia). En el agua de lavado, los jabones o detergentes aumentan la capacidad humectante del agua para que pueda penetrar más fácilmente por todo el producto y alcance la suciedad; de esta forma empieza a eliminarla. Cada molécula de la solución limpiadora se puede considerar de cadena larga. Una terminal de la cadena es hidrofílica (que muestra afinidad por el agua); la otra es hidrofóbica (que no muestra afinidad por el agua o que tiene afinidad con la suciedad). Las terminales hidrofóbicas de algunas de estas moléculas son atraídas a una partícula de mugre y la rodean; al mismo tiempo, las terminales hidrofílicas separan las moléculas y partículas de mugre del producto que se está lavando hacia el agua de lavado. Ésta es la acción que, al combinarse con la agitación mecánica de la máquina lavadora, hace capaz a un jabón o detergente de eliminar la suciedad, suspenderla y evitar que se deposite nuevamente en la ropa.

Clasificación. En muchos casos la porción hidrofóbica es un hidrocarburo que contiene de 8 a 18 átomos de carbono en una cadena recta o ligeramente ramificada. En algunos casos, un anillo de benceno puede reemplazar algunos átomos de carbono de la cadena, por ejemplo, $C_{12}H_{25}-$, $C_9H_{19} \cdot C_6H_4-$. El grupo funcional hidrofílico puede tener muchas variaciones y puede ser aniónico, por ejemplo, $-OSO_3^-$ SO_3^{2-}; catiónico, por ejemplo, $-N(CN_3)_3^+$ o $C_5H_5N^+$; o no iónico, por ejemplo, $-(OCH_2CH_2)_nOH$.

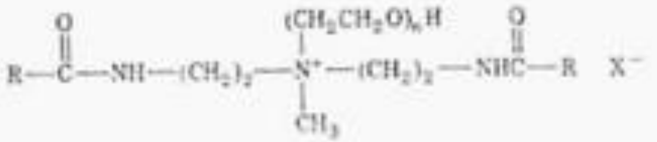
En la clase aniónica se encuentran los compuestos más utilizados, esto es, los alquilbencen sulfonatos lineales obtenidos del petróleo y los alquil sulfatos de grasas animales y vegetales (Fig. 29.2). El jabón también es de carácter aniónico. Los compuestos cuaternarios de amonio comprenden la clase catiónica. Se utilizan tres tipos en gene-

Fig. 29.2. Algunas rutas posibles para producir componentes de detergentes usuales. [*Chem. Eng.* 70 (...) (1963)]

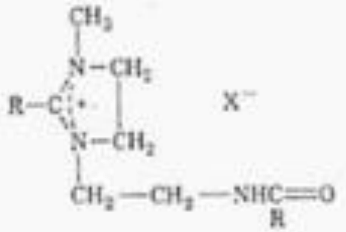
ral, principalmente para ablandadores de telas. El tipo A es un compuesto cuaternario de amonio del tipo dialquil dimetilo.



donde X^- es el Cl^- o $CH_3SO_4^-$. El tipo B es un compuesto cuaternario de amonio del tipo diamido alcoxilado, donde X^- es $CH_3SO_4^-$.



El tipo C[7] es un compuesto amido imidazolinio donde X^- es $CH_3SO_4^-$.



Aunque tiene buenas propiedades lubricantes, antiestáticas y germicidas, generalmente no se emplean como detergentes domésticos, porque suelen tener un poder detergente débil. Los aniónicos y catiónicos no son compatibles con el jabón.

Los condensados de óxido de etileno de alcoholes grasos ejemplifican la estructura molecular de los surfactantes no iónicos. Existen muchos tipos excelentes para quitar manchas que forman poca espuma, de aquí que sean útiles para las lavadoras de ropa automáticas de tambor. Los compuestos no iónicos son más eficaces que los aniónicos para eliminar manchas a temperaturas bajas, necesarias para lavar fibras sintéticas. También son más eficaces para eliminar manchas de aceite.

Biodegradabilidad.[8] En vista de la atención que se le ha dado a la disminución y control de la contaminación del agua, los químicos e ingenieros químicos encargados del desarrollo de productos han percibido que los surfactantes que se desarrollen para uso doméstico y los detergentes industriales que pasan a través de coladeras o alcantarillas hacia el sistema de albañales, deben descomponerse fácilmente en compuestos inorgánicos por medio de la acción microbiana del tratamiento de aguas y en corrientes superficiales. Este nuevo parámetro se ha agregado a los factores de realización, eficiencia y costo que la industria de detergentes debe considerar al desarrollar un nuevo producto. Ciertos surfactantes, como el derivado tetrapropilénico de alquilbencen sulfonato, se degradan lentamente, dejando un residuo persistente. Algunos microorganismos descomponen más fácilmente otro tipo de surfactantes y prácticamente no dejan residuos duraderos. La facilidad con la que un surfactante se descompone por acción microbiana define su biodegradabilidad, sobre la cual se efectúan pruebas continuamente y se establecen normas para regir la biodegradabilidad. Para tener una aplicación amplia, esas normas deben reconocer la gran variación en las condiciones ambientales. Los materiales que sólo pueden ser degradados parcialmente en procesos para tratamientos ineficientes, se pueden descomponer por completo mediante sistemas de tratamiento biológico perfeccionados. Se han desarrollado aparatos y métodos de prueba de surfactantes radiomarcados de tipos aniónico, catiónico y no iónico, para determinar la velocidad de biodegradación en partes por miles de millón en aguas naturales y también para determinar si existen concentraciones umbrales en las cuales no se observe degradación.[9]

[7]Williams, How to Choose Cationics for Fabric Softeners, *Soap Cosmet. Chem. Spec.* 58 (8) 28 (1982).

[8]Larson, "Role of Biodegradation Kinetics in Predicting Environmental Fate," in Maki, Dickson, and Cairns (ed.), *Biotransformation and Fate of Chemicals in the Aquatic Environment*, Am. Soc. for Microbiol. Publ., Washington, D.C., 1980.

ALQUILBENCENOS DE CADENA LINEAL. Los detergentes biodegradables son fabricados principalmente con *n*-alcanos fenil sustituidos de 11 a 14 átomos de carbono. Las parafinas u olefinas de cadena lineal necesarias se obtienen a partir de petróleo, como se muestra en la figura 29.2. En 1981 se produjeron 233 kt en Estados Unidos.

Los *n*-alcanos se separan del queroseno por adsorción utilizando tamices moleculares. Los alcanos de cadena ramificada y cíclicos tienen diámetros seccionales mayores que las moléculas lineales, lo que hace posible una separación por medio de tamices. El otro método común de separación de compuestos parafínicos normales de los ramificados y cíclicos es por medio de su reacción con urea o tiourea. La urea reacciona con los hidrocarburos de cadena lineal que tengan por lo menos 7 átomos de carbono, para producir un intermediario cristalino separable por filtración. Con los compuestos de cadena ramificada o cíclicos no se forma algún producto intermedio. Éste se puede descomponer por calentamiento con agua caliente a 80 o 90°C. Por otro lado, la tiourea reacciona con los hidrocarburos de cadena ramificada pero no forma productos intermedios con los de cadena lineal o con los aromáticos. Las *n*-parafinas separadas se convierten en bencen alquilatos o se rompen para formar α-olefinas.

Las olefinas lineales se preparan por la deshidrogenación de parafinas, por polimerización de etileno a α-olefinas por medio del catalizador trietil aluminio (catalizador Ziegler), por craques de cera parafina o por la deshidrohalogenación de los haluros de alquilo.

Las α-olefinas o haluros de alcano se pueden emplear para alquilar benceno a través de la reacción de Friedel-Crafts, empleando ácido fluorhídrico o fluoruro de aluminio como catalizador.

[9]Larson and Wentler, Biodegradation of Detergent Materials, *Soap Cosmet. Chem. Spec.* 58 (5) 53 (1982).

ÁCIDOS GRASOS Y ALCOHOLES GRASOS

Datos económicos. Los ácidos grasos y los alcoholes grasos se utilizan principalmente para la fabricación de jabones y detergentes. Los ácidos grasos, saturados (p. ej., ácido esteárico) e insaturados (p. ej., ácido oleico), se han empleado bastante en muchas industrias como ácidos libres y, más frecuentemente, como sales. Son ejemplos de ellos:

Los estearatos de magnesio de los polvos faciales.

Jabones de calcio o de aluminio (insolubles) empleados como repelentes de agua, en telas y paredes a prueba de agua.

Oleato de trietanolamina en lavado en seco y cosméticos.

Estearato de litio como componente de grasas.

Jabón de resina utilizado como encolado para papel.

Manufactura de ácidos grasos.[10] Algunas materias primas básicas, como acei-tes y grasas, que se han empleado durante mucho tiempo (Cap. 28), han tenido desde 1955 un fuerte apoyo de los procesos químicos mejorados y de los productos petroquímicos y sintéticos. Se presenta aquí una selección de estos procesos: la tabla 29.4 compara tres procesos para desdoblar grasas que se han utilizado durante muchos años. La figura 29.3 presenta la hidrólisis a alta presión, que se cataliza por medio de óxido de zinc y se utiliza en la industria del jabón. Los ácidos grasos salen del recipiente de des-tilados para su venta o para conversiones posteriores en sales de ácidos grasos (de calcio magnesio, zinc, etc.). Algunos métodos de separación más antiguos y menos utilizados para la purificación de ácidos grasos son el cocimiento y el prensado, la destilación fraccionada y la cristalización por disolventes.

Manufactura de alcoholes grasos. El procedimiento catalizador de Ziegler para convertir α-olefinas en alcoholes grasos y el proceso de hidrogenación metil éster son los métodos importantes para fabricarlos. Véase también el diagrama de flujo de la figura 29.4 y el texto que se presenta bajo jabón para la hidrólisis continua de grasas para generar ácidos grasos que a su vez se pueden hidrogenar para formar alcoholes grasos.

El procedimiento de Ziegler[11] es muy importante para la manufactura de α-olefinas C_{12} en C_{18} y alcoholes grasos de cadena lineal de número par de átomos de carbono para detergentes (véase la Fig. 29.4). El etileno gaseoso se convierte en trialquilos de aluminio lineales y α-oleofinas mayores por la acción del trietil aluminio que se emplea en las reacciones

$$CH_2{=}CH_2 + CH_2{=}CH_2 \rightarrow CH_3CH_2CH{=}CH_2$$
$$+ CH_2{=}CH_2 \rightarrow CH_3CH_2CH_2CH_2CH{=}CH_2 \text{ etc.}$$

[10] ECT, 3d ed., vol. 4, 1978, p. 837.

[11] Sittig, *Detergent Manufacturing*, Noyes, Park Ridge, N.J., 1979; ECT, 3d ed., vol. 1, 1978, p. 740.

Tabla 29.4 Comparación tabular de los diferentes procesos de desdoblamiento de grasas

	Twitchell	Autoclave por lote		Contracorriente continua*
Temperatura, °C	100-105	150-175	240	250
Presión MPag		5.2-10.0	2.9-3.1	4.1-4.9
Catalizador	Ácidos alquil-aril-sulfónicos o sulfónicos ciclo-alifáticos, ambos utilizados con ácido sulfúrico 0.75-1.25% de la carga	Óxidos de zinc, calcio, o magnesio al 1-2%	No es necesario	Opcional
Tiempo, h	12-48	5-10	2-4	2-3
Operación	Lote	Lote		Continuo
Equipo	Tanques recubiertos de cobre, plomo, Monel, o de madera	Autoclave de cobre o acero inoxidable		Torre de acero inoxidable tipo 316
Hidrolizado	85-98% hidrolizado 5-15% solución de glicerol obtenida, según el número de etapas y tipo de grasa	85-98% hidrolizado 10-15% de glicerol, según el número de etapas y tipo de grasa		97-99% 10-25% de glicerol según el tipo de grasa
Ventajas	Temperatura y presión bajas; adaptable a pequeña escala; bajo costo inicial por el equipo relativamente simple y de bajo costo	Adaptable a pequeña escala; de menor costo inicial para pequeña escala que en los procesos continuos; más rápido que el Twitchell		Poco espacio necesario; calidad del producto uniforme; [illegible] rendimiento de ácidos; alta concentración de glicerina; menor costo de mano de obra; control más exacto y automático; costos anuales menores
Desventajas	Manejo de catalizador; largo tiempo de reacción; las existencias de grasas de baja calidad se deben refinar por medio de un ácido para evitar envenenamiento del catalizador; gran consumo de vapor; tendencia a formar ácidos de color oscuro; requiere más de una etapa para obtener buen rendimiento y alta concentración de glicerina; no se puede emplear con control automático; alto costo de mano de obra	Costo inicial alto; manejo de catalizador; mayor tiempo de reacción que los procesos continuos; no es adaptable fácilmente a controles automático o continuo; costo de mano de obra alto; necesita más de una etapa para obtener buen rendimiento y alta concentración de glicerina		Costo inicial alto; temperatura y presión altas; mayor capacidad de operación

FUENTE: Mostly from Marsel and Allen, Fatty Acid Processing, *Chem. Eng.* 54 (6) 104 (1947). Modificada en 1982.

* Véase la figura 29.8

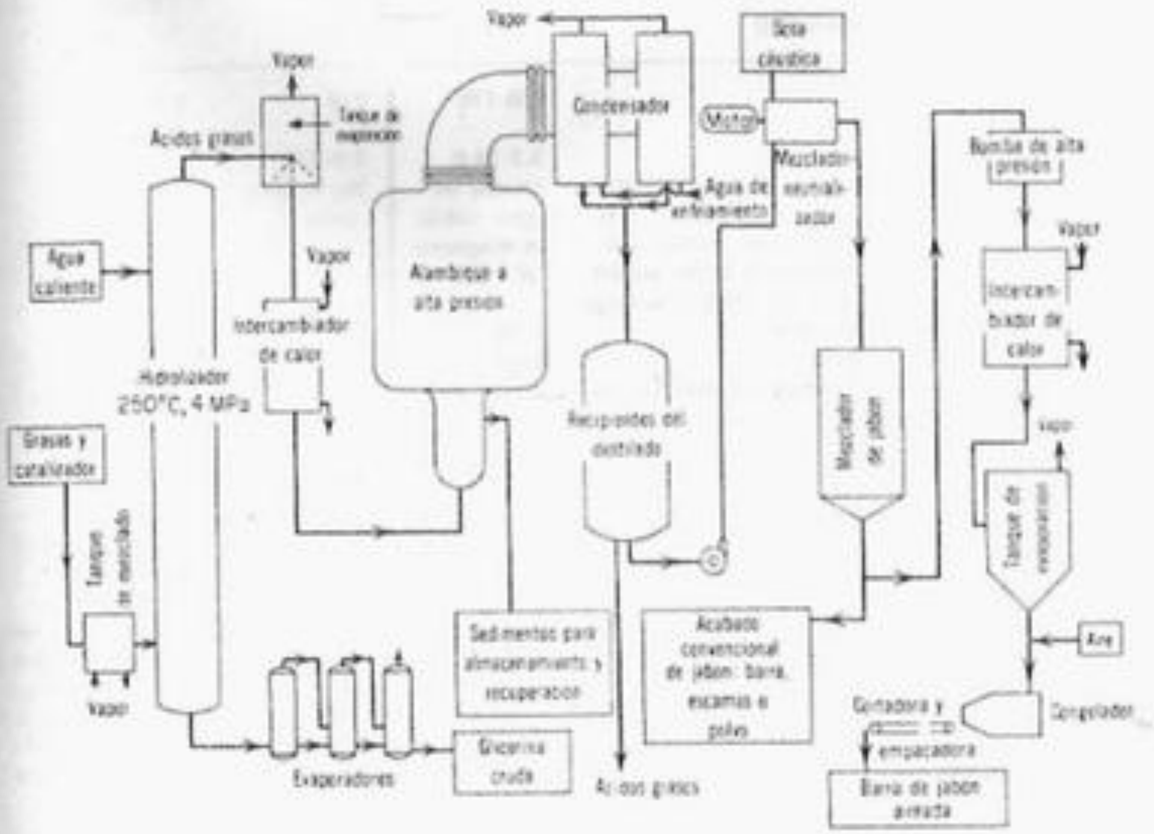


Fig. 29.3. Proceso continuo para la producción de ácidos grasos y jabón. *(Procter & Gamble Co.)*

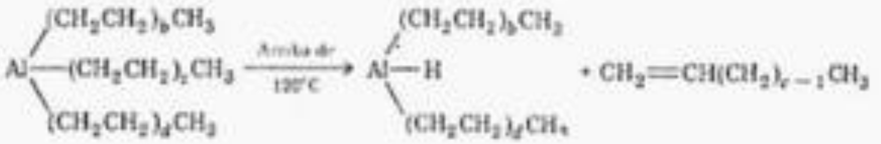
Fig. 29.4. Proceso alfol. Los alcoholes grasos preparados a partir de la ruta organometálica tienen cadenas de 6 a 20 carbonos. El proceso alfol empleado por Conoco comienza al hacer reaccionar aluminio, hidrógeno y etileno a alta presión para formar trietil aluminio. Este compuesto se polimeriza con etileno para formar alquilos de aluminio, que a su vez se oxidan con aire para formar alcóxidos de aluminio. Después de una purificación los alcóxidos se hidrolizan con ácido sulfúrico de 23 a 26% para formar alcoholes de cadena lineal, primarios crudos; se neutralizan con algún compuesto cáustico, se lavan con agua y se separan por fraccionamiento. Ya se han autorizado las patentes básicas que amparan el proceso. *(DuPont Conoco.)*

REACCIÓN DE CRECIMIENTO DE CADENA

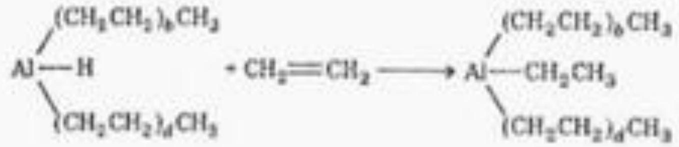
Cada grupo etilo del trietil aluminio puede agregar un grupo etileno para formar trialquil aluminio de 4 a 16 o más átomos de carbono por grupo alquilo.

REACCIONES DE DESPLAZAMIENTO

Descomposición térmica

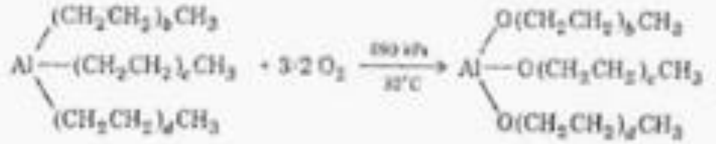


Regeneración del grupo etilo



Las reacciones de crecimiento y desplazamiento se llevan a cabo una después de otra, pero la reacción de descomposición térmica es mucho más lenta que la reacción de regeneración, por lo que es el paso que determina la velocidad de reacción total. Estas reacciones se pueden efectuar en forma repetida a medida que se encuentre presente etileno que no haya reaccionado. Se producen en un disolvente hidrocarburo inerte como heptano o benceno. En estos disolventes el "trialquil" aluminio no es pirofórico a una concentración menor a 40%. Requiere aproximadamente 140 minutos para formar una cadena promedio de C_{12} de longitud cuando se hacen reaccionar 5 moles de etileno por cada tercio de mol de trietil aluminio. El trialquil aluminio se oxida para producir un trialcóxido de aluminio, que a su vez se trata con ácido sulfúrico para dar alcoholes alquídicos o grasos.

REACCIÓN DE OXIDACIÓN



El ΔH es exotérmico, y libera alrededor de 2.5 MJ/kg de alquil oxidado. Tiene una conversión de 98% a 32 °C en unas 2 horas.

HIDRÓLISIS (ACIDÓLISIS)

$$Al(OR)(OR')(OR'') + 3/2\ H_2SO_4 \longrightarrow 1/2\ Al_2(SO_4)_3 + ROH + R'OH + R''OH$$

La figura 29.4 proporciona un diagrama de flujo para la producción de alcoholes utilizando estas reacciones.

Obtención de alcoholes grasos a partir de metil ésteres. Las grasas han sido durante mucho tiempo materia prima básica para jabones y detergentes. Estas grasas se encuentran como ésteres glicéricos de ácidos grasos (C_4 a C_{24}) y se han hidrolizado a los ácidos para jabones y reducido a los alcoholes por hidrogenación catalítica para detergentes. Los metil ésteres de ácidos grasos[12] también se hidrogenan para formar alcoholes grasos. Estos ésteres se preparan al hacer reaccionar metanol con triglicéridos de coco o sebos, y catalizar la reacción con una pequeña cantidad de metilato de sodio. El aceite refinado se seca primero al sobrecalentarlo a 150 °C en un vacío de 16.6 kPa, o de otra forma consumirá metilato de sodio relativamente caro y también formará jabón. La esterificación para intercambiar el metilo tarda alrededor de una hora; después, la mezcla de reacción se deja sedimentar y se separa en una capa superior rica en éster y metanol y en una capa inferior rica en glicerina y metanol. La capa éster se lava a contracorriente para eliminar el exceso de metanol, para recuperar glicerina y recuperar también el catalizador que podría disminuir la actividad de la hidrogenación. Se obtiene un rendimiento de alcoholes grasos de 90 a 95%.

La hidrogenación de metil ésteres se acelera por medio de un catalizador de cromito de cobre II y cobre III (formado a partir de nitrato de cobre, óxido de cromo y amoniaco, con un tostado final) y se lleva a cabo a unos 21 MPag y de 260 a 315 °C. El equipo continuo utilizado se describe en la figura 29.5 y consta de tres reactores verticales de 12 metros de altura que emplean 50 moles de hidrógeno calentado por mol de éster; el hidrógeno actúa no sólo como reductor sino también para producir calentamiento y agitación. Los alcoholes crudos se fraccionan a la longitud de cadena específica.

REGULADORES DE ESPUMA. Los reguladores de espuma son necesarios para que los surfactantes realicen una limpieza eficiente en la máquina lavadora. Esto se logra por la combinación de los diferentes tipos, aniónicos con no iónicos o aniónicos con jabón. En el caso de los jabones, la inhibición de espuma aumenta con el grado de saturación y número de carbonos en el residuo de ácido graso. Los jabones de ácidos grasos saturados de C_{20-24} son buenos inhibidores de espuma.[13] Otros agentes son las amidas de ácidos grasos mayores, los ésteres de ácidos carboxílicos alifáticos que contengan por lo menos 18 átomos de carbono en una cadena o de preferencia en ambas, tanto del ácido como del alcohol, y las *N*-alquil aminotriazinas.

[12]ECT, 3d ed., vol. 1, 1978, p. 732

[13]Sittig, op cit., p. 446

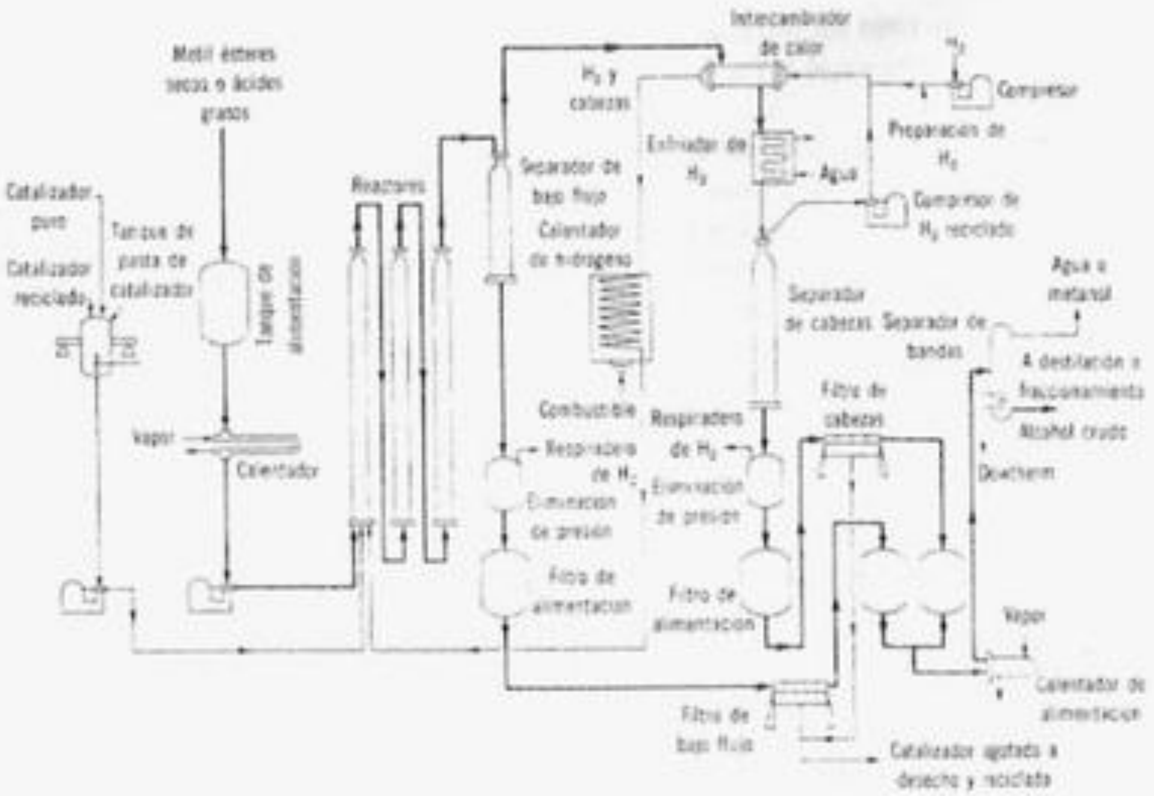


Fig. 29.5. Diagrama de flujo para la hidrogenólisis de metil ésteres para obtener alcoholes grasos y glicerina a partir de grasas naturales. (*ECT, 3d ed., vol. 4, 1978, p. 817.*)

MEJORADORES (BUILDERS). Los builders aumentan el poder detergente. Los fosfatos complejos como tripolifosfato de sodio se han usado satisfactoriamente. Tienen una función más especializada que los ablandadores de agua que secuestran los iones de calcio y magnesio que la endurecen, pues evitan que la suciedad disuelta en el agua de lavado se deposite nuevamente en la ropa. La clave para una buena limpieza con surfactantes ha sido una adecuada formulación con fosfatos complejos que ha hecho posible la gran demanda de detergentes. Los polifosfatos (p. ej., tripolifosfato de sodio y pirofosfato tetrasódico) tienen una acción sinérgica con el surfactante, lo que aumenta la eficacia y reduce el costo total. La gran aceptación de los detergentes surgió de la acción aditiva de los polifosfatos. Durante la década de 1960, el crecimiento de algas y la eutroficación en lagos se dieron a la par con la aparición de los fosfatos en los detergentes. En muchas regiones se prohibieron los fosfatos, por lo que se han tenido que buscar sustitutos. Uno de ellos fue el ácido nitrilotriacético (NTA), pero se declaró carcinógeno en 1970, aunque nuevos estudios han probado su seguridad; en 1980 la EPA no objetó su empleo. Esta opinión no ha sido convincente, ya que varios grupos de defensa del ambiente han cuestionado la decisión de la EPA. No existen restricciones para su uso en Canadá.

Los citratos, carbonatos y silicatos son otros builders. El sustituto de fosfatos más nuevo y prometedor son las zeolitas.[14] En 1982 se utilizaron 136 kt al año de zeolitas como builders de detergentes. El mercado de builders es grande y sobrepasa 1000 k

[14]Layman, Detergents Shift Focus of Zeolites Market, *Chem. Eng. News* 60 (39) 10 (1982

anualmente; en 1980 los fosfatos aportaron 50%, las zeolitas 12%, los silicatos 13%, los carbonatos 12%, y el NTA y los citratos 2% cada uno.

ADITIVOS. Los inhibidores de la *corrosión*, como el silicato de sodio, protegen las partes de metal de las lavadoras, los utensilios y platos de la acción de detergentes y agua. La carboximetil celulosa se ha empleado como agente que *evita la depositación*. Los *antiempañantes* actúan como inhibidores de la corrosión y proporcionan protección a metales como la plata alemana; se ha utilizado el benzotriazol para este propósitol. Los compuestos que porporcionan *brillantez a la ropa* son colorantes fluorescentes que la hacen relucir por su capacidad de convertir la luz ultravioleta en luz visible. Los dos colorantes que se emplean son el 4(2h-nafto[1,2-d]triazol-2-il) estilbeno-2-sulfonato y el disulfonato 4,4'-bis(4-anilino-6-morfolino-S-triazin-2-ilamino)-2,2'-estilbeno disódico.

Los *añiles* aumentan la blancura de la ropa al contrarrestar la tendencia natural de amarillamiento. Los ingredientes utilizados para este propósito pueden ir del muy utilizado azul ultramarino (añil) a nuevos materiales colorantes. Los agentes *antimicrobianos* comprenden carbanilidas, salicilanilidas y cationes. En productos de lavandería también se utilizan los *blanqueadores* del tipo de los peróxidos. El empleo de detergentes *enzimáticos* ha sido común en Europa durante muchos años y recientemente se ha introducido en Estados Unidos. Las enzimas descomponen o alteran la composición de la suciedad y hacen que las partículas se puedan eliminar más fácilmente. En particular son útiles para quitar manchas, y aún más si son de naturaleza proteica.

Fabricación de detergentes

En la tabla 29.5 se presenta la comparación de tres tipos de detergentes diferentes; el detergente más empleado, con gránulos de trabajo pesado, se presenta en la figura 29.6 con la cantidad de materiales necesaria. Las reacciones son:

SULFONACIÓN ALQUILBENCENO LINEAL

1. Reacción principal:

2. Reacciones secundarias:

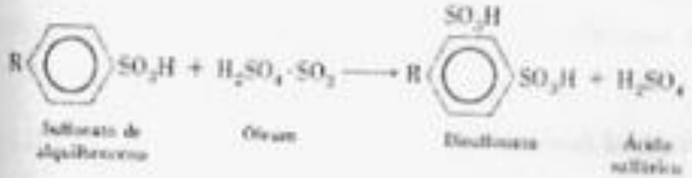
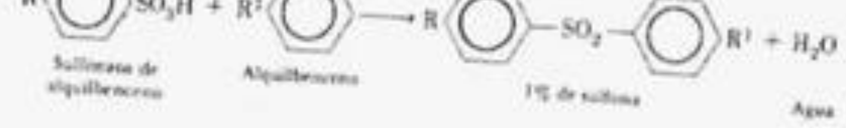


Tabla 29.5 Composición básica de tres tipos de detergentes de fosfato seco (gránulos)

Ingredientes	Función	Ingrediente en base seca, peso %		
		Espumantes fuertes para tra trabajo ligero	Espumantes controlados para trabajo pesado	Espumantes fuertes para trabajo pesado
Surfactantes				
Activo orgánico, con reguladores de espuma	Eliminación de tierra solamente, limpieza	25-40	8-20	20-35
Mejoradores (builders)				
Tripolifosfato de sodio o pirofosfato tetrasódico	Eliminación de suciedad inorgánica, aditivo detergente	2-30	30-50	30-50
Sulfato de sodio	Aditivos con acción mejorada en agua blanca	30-70	0-30	10-20
Cal sodada	Aditivos con alguna acción mejorada	0	0-20	0-5
Aditivos				
Silicato de sodio con $2.0 \le SiO_2/Na_2O \le 3.2$	Inhibidor de la corrosión con ligera acción mejorada	0-4	6-9	4-8
Carboximetil celulosa	Antideposítación de suciedad	0-0.5	0.5-1.3	0.5-1.3
Colorante fluorescente	Brillantez óptica	0-0.5	0.05-0.1	−0.1
Inhibidores de deslustre	Prevención del deslustramiento de material de plata	0	0-0.2	0-0.02
Perfume y algunas veces colorante o pigmento	Estética, mejora las características del producto	0.1	0.1	0.1
Agua	Aditivo y aglutinante	1-5	2-10	3-10

FUENTE: Van Wazer, *Phosphorus and Its Compounds*, vol. 2, Interscience, New York, 1961, p. 1760.



SULFATACIÓN DE ALCOHOL GRASO

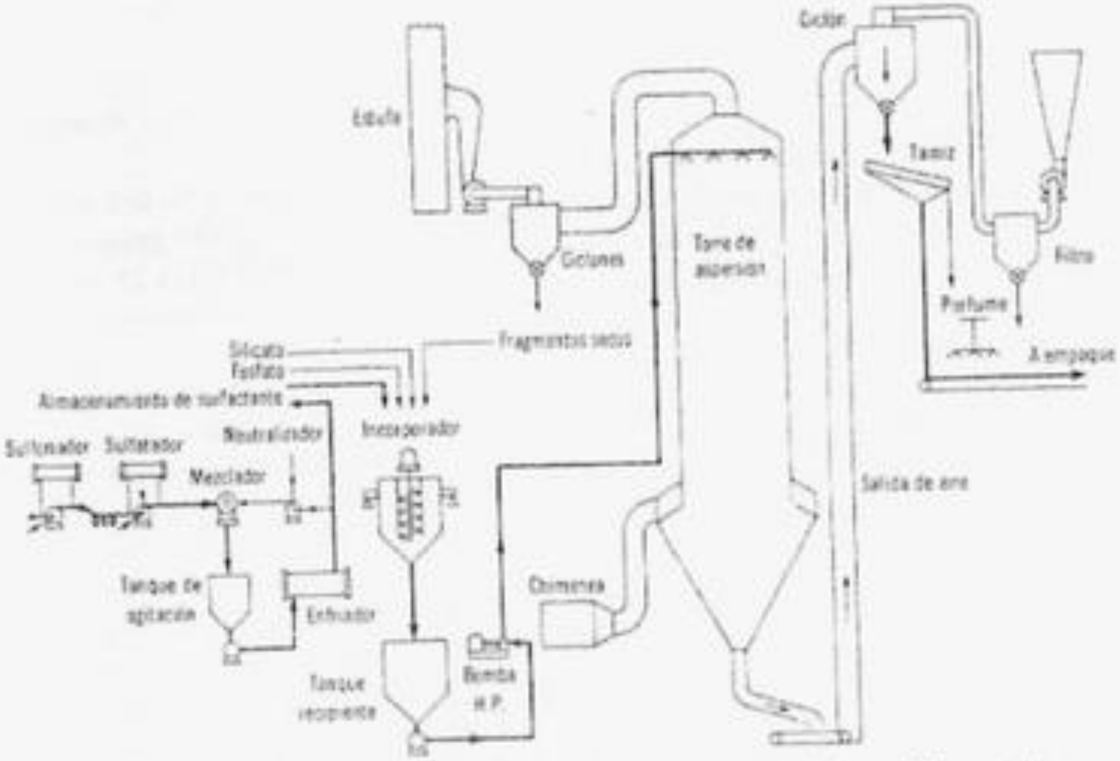
1. Reacción principal:

$$R-CH_2OH + SO_3 \cdot H_2O = R'OSO_3H + H_2O \qquad \Delta H = -325 \text{ to } -350 \text{ kJ/kg}$$

2. Reacciones secundarias:

$$R-CH_2OH + R'-CH_2-OSO_3H \rightarrow R-CH_2-O-CH_2-R' + H_2SO_4$$
$$R'-CH_2-CH_2OH + SO_3 \rightarrow R'-CH=CH_2 + H_2SO_4$$
$$R-CH_2OH + SO_3 \rightarrow RCHO + H_2O + SO_2$$
$$R-CH_2OH + 2SO_3 \rightarrow RCOOH + H_2O + 2SO_2$$

Esta presentación se complementa con la tabla 29.5, que proporciona los constituyentes básicos de los tres tipos de gránulos de detergentes con más detalle. El diagrama de flujo continuo de la figura 29.6 se puede dividir en las secuencias coordinadas siguientes:



Para producir 1t de producto terminado, se requieren los siguientes materiales (en kilogramos):

Materiales surfactantes		Inhibidor de la corrosión	
Alquilbenceno (petroquímicos)	75	Silicato de sodio	125
Alcohol graso (de sebo)	75	Mejorador (builder)	
Óleum	150	Tripolifosfato de sodio	500
Solución de NaOH	200	Aditivos varios	30
		Agua	300

Fig. 29.6. Diagrama de flujo continuo, simplificado, para la producción de gránulos de detergente para trabajo pesado. *(Procter & Gamble Co.)*

Sulfonación-sulfatación. El alquilbenceno (AB) se introduce continuamente al sulfonador con la cantidad necesaria de óleum, empleando el principio de baño dominante de la figura 29.8 para controlar el calor en la conversión por sulfonación y mantener la temperatura a 55 °C. En la mezcla sulfonada se alimenta el alcohol graso y una cantidad adicional de óleum. Esta nueva mezcla se bombea a través del sulfatador, operando del mismo modo, según el principio de baño dominante, para mantener la temperatura entre 50 y 55 °C, lo que conduce a la formación de una mezcla de surfactantes.

Neutralización. El producto sulfonado-sulfatado se neutraliza con una solución de NaOH a temperatura controlada para mantener la fluidez de la pasta surfactante; después ésta se conduce al sitio de almacenamiento.

La pasta surfactante, el tripolifosfato de sodio y la mayor parte de los diferentes aditivos se introducen al triturador. Se elimina una cantidad considerable de agua y la pasta se adelgaza por la reacción de hidratación del tripolifosfato:

$$\underset{\text{Tripolifosfato de sodio}}{Na_5P_3O_{10}} + 6H_2O \rightarrow \underset{\text{Tripolifosfato de sodio hexahidratado}}{Na_5P_3O_{10} \cdot 6H_2O}$$

La mezcla se bombea a un piso superior donde se rocía a alta presión en la torre rociadora de 24 metros de altura, contra una corriente de aire caliente que sale del horno. Así se forman gránulos secos de forma y tamaño aceptables y de una densidad adecuada. Los gránulos secos se transportan de nueva cuenta a un piso superior por medio de una corriente de aire que además tiene por objeto disminuir su temperatura anterior de 115 °C y estabilizarlos; se separan en un ciclón, se tamizan, perfuman y empacan.

La conversión por sulfonación se muestra en la figura 29.7 y es extremadamente rápida. En este tipo de reacciones también se necesita tener un gran control del calor que se desprende, como se muestra con más detalle en la figura 29.8, que ilustra el empleo de intercambiadores de calor circulantes, o baños dominantes, tanto para conversiones químicas como para neutralizaciones. El empleo de óleum en ambos casos reduce el contenido de sulfato de sodio en el producto final. Sin embargo, se debe tener un mayor control para prevenir un exceso en la sulfonación. En particular, la sulfonación de alquilbencenos es irreversible y produce una conversión del 96% en menos de un minuto cuando se efectúa a 55 °C con un exceso de SO_3 en el óleum de 1 a 4%. Una concentración mínima de SO_3 en óleum se requiere antes de que la reacción de sulfonación comience, que en este caso es de 78.5% de SO_3 (equivalente a ácido sulfúrico al 96%). Como ambas reacciones son altamente exotérmicas y rápidas, se necesita una eliminación de calor eficiente para prevenir un exceso de sulfonación y el consiguiente oscurecimiento. La agitación se lleva a cabo por una bomba centrífuga, en la cual se introduce el óleum. La relación de recirculación (volumen de material recirculante dividido entre el volumen de rendimiento) es de por lo menos de 20:1 para tener un sistema favorable. Para que en el tiempo de sulfonación se alcance la mayor conversión deseada, se permite más tiempo al conducir la mezcla por un serpentín, donde se da tiempo para que la reacción de sulfonación se complete.

La neutralización de la pasta ácida libera de 6 a 8 veces más calor que la reacción de sulfonación. En este caso se emplea el baño dominante (Fig. 29.8), que efectúa rápidamente la neutralización, ya que una mezcla ácida parcialmente neutralizada es muy viscosa.

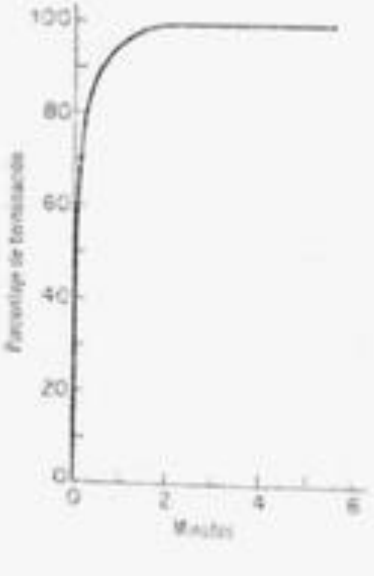


Fig. 29.7. Sulfonación de alquilbenceno contra tiempo a 55 °C *(Procter & Gamble Co.)*

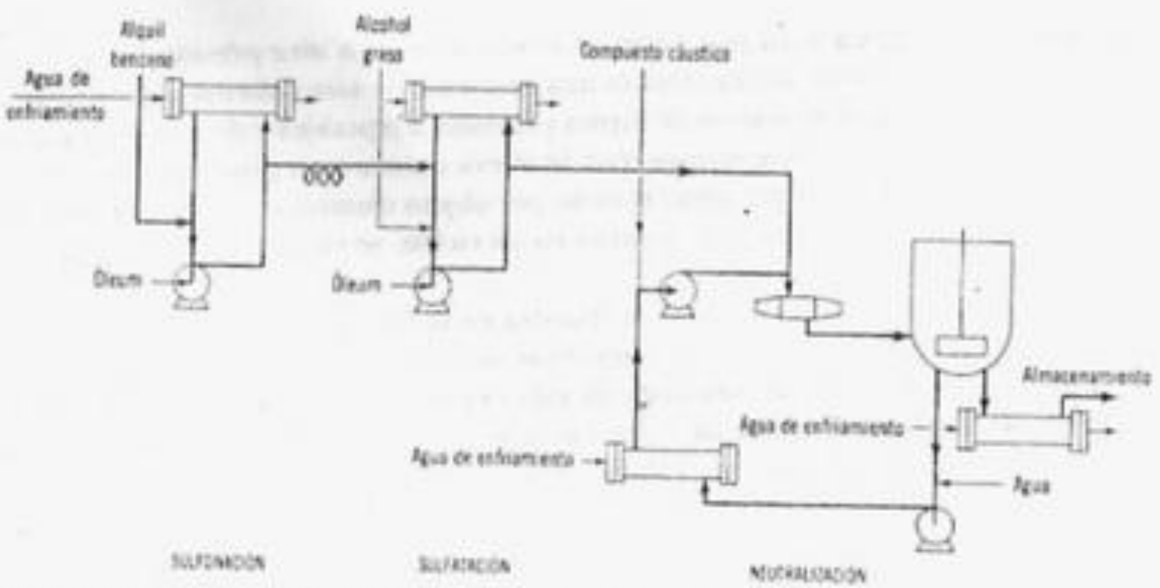


Fig. 29.8. Serie continua sulfonación-sulfatación, terminando con neutralización, en el baño dominante de circulación intercambiador de calor para controlar el calor. *(Procter & Gamble Co.)*

JABÓN

El término jabón comprende las sales de sodio o potasio de varios ácidos grasos, pero principalmente de oleico, esteárico, palmítico, láurico y mirístico. Durante varias generaciones su uso de ha difundido al grado de que su fabricación se ha convertido en una industria vital para el bienestar y la salud de los seres humanos civilizados. Las producciones relativa y total de jabones y detergentes se muestran en la gráfica de la figura 29.1. Su historia y estadísticas industriales se analizan en la primera parte de este capítulo (Tabla 29.1).

Materias primas

El sebo es el principal material grasoso para la fabricación de jabón; las cantidades utilizadas representan tres cuartas partes del total de aceites y grasas consumidas por la industria jabonera, como se muestra en la figura 29.1. Contiene los glicéridos mixtos obtenidos de la grasa sólida de ganado por medio de vapor. Esta grasa sólida se coloca en digestión con vapor; el sebo forma una capa encima del agua, por lo que se puede separar fácilmente. Por lo general, se mezcla con aceite de coco en la marmita de jabón o hidrolizador con el fin de aumentar la solubilidad del jabón. Las grasas (20%) son la segunda materia prima más importante para la fabricación de jabón. Se obtienen a partir del cerdo y animales domésticos menores y son una fuente importante de glicéridos de ácidos grasos. Se refinan por medio de vapor o por extracción con disolventes y pocas veces se emplean sin haber sido mezcladas con otras grasas. En algunos casos, se tratan hasta que liberan sus ácidos grasos, que se emplean en el jabón en vez de grasa total. El aceite de coco ha sido de gran importancia; el jabón que se obtiene a partir de aceite de coco es sólido y hace buena espuma. Contiene grandes cantidades de glicéridos muy deseables, como de ácidos láurico y mirístico. Los ácidos grasos libres se emplean en los jabones así como en los detergentes...

telas y muchas otras industrias. La acidificación de "sedimentos" o del material q[ue] resulta de la refinación alcalina de aceites, también produce ácidos grasos. Los mé[todos] generales de separación más importantes se describen en la tabla 29.4. El proce[so] Twitchell es el más antiguo.[15] Los procesos a contracorriente continuos son ahora l[os] más utilizados.

El fabricante de jabón también es un gran consumidor de productos químicos, e[s]pecialmente sosa cáustica, sal, carbonato de sodio y potasa cáustica, así como silicat[o] de sodio, bicarbonato de sodio y fosfato trisódico. Los compuestos químicos inorgáni[cos] que se añaden al jabón son los llamados mejoradores (builders). Un importan[te] trabajo de investigación realizado por Harris de Monsanto y colaboradores[16] demostr[ó] en forma concluyente que, en particular, el pirofosfato tetrasódico y tripolifosfato de sodio eran builders de jabón sinérgicos inusitadamente eficaces. Fue de gran importancia económica la demostración de que las combinaciones de builders de bajo precio, como carbonato de sodio, con uno más eficaz (y más costoso), como pirofosfato tetrasódico o tripolifosfato de sodio, algunas veces fue mejor que el empleo de fosfato solo. Además, también se mostró que se podría utilizar menos jabón en estas mezclas para lograr el mismo grado de eliminación de suciedad o mayor.

Fabricación

En la figura 29.3 se presenta la fabricación de jabón. Sin embargo, el proceso de marmita[17] es de gran tradición y se utiliza principalmente por fábricas pequeñas o para alguna producción especial y limitada. A medida que la tecnología de fabricación de jabón ha cambiado, se ha comenzado a utilizar la saponificación alcalina continua. El control computarizado permite que una planta automatizada de saponificación continua de aceites y grasas con NaOH, produzca en dos horas la misma cantidad de jabón (más de 300 t/días) que por los métodos por lotes tradicionales se llevaría de 2 a 5 días.

El procedimiento actual implica una separación continua, o hidrólisis, como se describe en la tabla 29.2 y se detalla en la figura 29.3. Después de la separación de glicerina, los ácidos grasos se neutralizan para formar el jabón

La reacción química básica para la fabricación de jabón es la saponificación.[18]

$$\underset{\text{Sosa cáustica}}{3NaOH} + \underset{\text{Estearato de glicerilo}}{(C_{17}H_{35}COO)_3C_3H_5} \rightarrow \underset{\text{Estearato de sodio}}{3C_{17}H_{35}COONa} + \underset{\text{Glicerina}}{C_3H_5(OH)_3}$$

[15]Este proceso se describe con más detalle en CPI 2, p. 619.

[16]*Oil Soap* 19 3 (1942); Cobbs et al., *Oil Soap* 17 4 (1940); Wan Wazer, "Phosphorus and Its Compounds," chap. 27, in *Detergent Building*, Interscience, New York, 1958.

[17]En las páginas 623-625 de CPI 2 se encuentra una descripción general con diagramas de flujo para los procesos de marmita de ebullición total (varios días), se semiebullición y en frío.

[18]Aunque en estas reacciones se escribe ácido esteárico, se podría sustituir por los ácidos oleico, láurico o por algunos otros constituyentes...

El procedimiento es dividir o hidrolizar la grasa, y neutralizar los ácidos grasos con una solución de sosa cáustica después de una separación de la glicerina:

$$\underset{\text{Estearato de glicerilo}}{(C_{17}H_{35}COO)_3C_3H_5} + 3H_2O \rightarrow \underset{\text{Ácido esteárico}}{3C_{17}H_{35}COOH} + \underset{\text{Glicerina}}{C_3H_5(OH)_3}$$

$$\underset{\text{Ácido esteárico}}{C_{17}H_{35}COOH} + \underset{\text{Sosa cáustica}}{NaOH} \rightarrow \underset{\text{Estearato de sodio}}{C_{17}H_{35}COONa} + H_2O$$

Las grasas y aceites comerciales no se componen del glicérido de un ácido graso en especial, sino de una mezcla. Sin embargo, es posible conseguir algún ácido graso individual de 90% de pureza o mayor para procesos especiales. Ya que la solubilidad y dureza de las sales de sodio (Tabla 29.6) de los diferentes ácidos grasos difieren en forma considerable, el fabricante de jabón elige la materia prima de acuerdo con las propiedades deseadas, con la debida consideración respecto a su costo.

En la hidrólisis a contracorriente continua se elimina el aire del aceite o grasa por medio de vacío, para evitar un oscurecimiento por oxidación durante el proceso. Se carga a velocidad controlada en el fondo de una torre de hidrolización por medio de un anillo rociador que divide la grasa en pequeñas gotas. Estas torres están hechas de acero inoxidable tipo 316, y son de 20 metros de alto por 60 cm de diámetro (véase la Fig. 29.5). El aceite que se encuentra en la sección de contacto inferior se eleva por su menor densidad y extrae la pequeña cantidad de material graso disuelto en la fase acuosa de glicerina. Al mismo tiempo se alimenta agua libre de aire y desmineralizada a la sección de contacto superior, donde extrae la glicerina disuelta en la fase grasosa. Al abandonar las secciones de contacto, las dos corrientes se introducen a la zona de reacción.[19] En este punto se les hace llegar a la temperatura de reacción por medio de la inyección directa de vapor a alta presión, y es donde ocurre la fase final de la hidrólisis. Los ácidos grasos se descargan de la parte superior de la torre de reacción o hidrolizador a un decantador, donde el agua se separa o evapora. La solución de glicerina-agua

[19] Allen et al., Continuous Hydrolysis of Fats, *Chem. Eng. Prog.*, 43 459 (1947); Fatty Acids, *Chem. Eng.* 57 (11), 118 (1950); Ladyn, Fat Splitting, *Chem. Eng.* 71 (17) 106 (1964) (diagramas de flujo continuos).

Tabla 29.6 Solubilidades de algunos jabones puros (en gramos por 100 gramos de agua a 25°C)

	Estearato	Oleato	Palmitato	Laurato
De sodio	0.1*	18.1	0.8*	2.75
De potasio	—	25.0	—	70.0*
De calcio	0.004†	0.04	0.003	0.004†
De magnesio	0.004	0.024	0.008	0.007
De aluminio	*i*	*i*	*d*	

* Aproximada

† Solubilidad a 15°C solamente.

NOTA: *i* indica que el compuesto es insoluble; *d* indica descomposición.

se descarga de la parte inferior de un controlador de interfases automático a un tanque de reposo. Véase la figura 29.10 para el procesamiento de la glicerina.

Aunque se puede emplear como tal la mezcla cruda de ácidos grasos que se obtiene por cualquiera de los métodos descritos, normalmente se realiza una separación para tener componentes de mayor utilidad. La composición de los ácidos grasos que se obtiene del hidrolizador depende de la grasa o aceite de los cuales se derivan; los más utilizados para la producción de ácidos grasos comprenden sebo de res y aceites de coco, palma, semilla de algodón y soya. Probablemente el más utilizado de los procesos antiguos es el cocimiento y prensado. Este proceso de cristalización fraccionada se limita a aquellas mezclas de ácidos grasos que se solidifican fácilmente, como los ácidos grasos de sebo. El ácido graso fundido se coloca en charolas, se congela, se envuelve en bolsas de cañamazo y se prensan; de este exprimido, se extrae el aceite rojo líquido (principalmente ácido oleico), dejando el ácido esteárico sólido. El número total de prensados indica la pureza de un producto. Para separar los ácidos grasos de diferente longitud de cadena, se emplea la destilación;[20] la destilación a presión reducida es la más común. Tres torres de fraccionamiento del tipo convencional de charolas se operan al vacío. La carga de ácidos grasos crudos precalentados se conduce a la parte superior de una torre de eliminación. Mientras esta carga fluye hacia abajo, se eliminan aire, humedad y ácidos grasos de bajo punto de ebullición de la parte superior del tanque. El condensado, del cual una parte sufre un reflujo, pasa hacia la torre de fraccionamiento principal, donde se mantiene un alto vacío en la parte superior. Una corriente líquida, también cerca de la parte superior, elimina los principales ácidos grasos cortos (de bajo punto de ebullición), mientras se separan las cabezas y los no condensables. El condensado líquido (ácidos de alto punto de ebullición) se bombea a la torre de evaporación final, donde el destilado principal se condensa y representa la segunda fracción de ácidos grasos. Las partes inferiores se regresan a la torre de eliminación, se repite el proceso y se eliminan como alquitrán. Los ácidos grasos se pueden comercializar como tales o convertir en muchos nuevos productos químicos.

Los requerimientos energéticos relacionados con el costo de producción del jabón son de relativamente poca importancia en comparación con el costo de las materias primas, empaque y distribución. La energía requerida para transportar algunos aceites y grasas a la fábrica de jabón es considerable en ocasiones. La reacción que ocurre en el reactor de jabón es exotérmica.

En seguida se presentan los principales pasos en los cuales se puede dividir la fabricación de una barra de jabón por separación de agua y neutralización, como se muestra en el diagrama de flujo de la figura 29.3.

Transporte de grasas y aceites.

Transporte y fabricación de sosa cáustica.

Mezcla del catalizador, óxido de zinc, con las grasas fundidas y calentamiento con vapor que se lleva a cabo en el tanque de mezclado.

Las grasas fundidas calientes y los catalizadores se introducen al fondo del hidrolizador.

[20] Fatty Acid Distillation, *Chem. Eng.* 55 146 (1948). Pictured flowcharts of both straight and fractional distillation; Marsel and Allen, Fatty Acid Processing, *Chem. Eng.* 54 (6) 104 (1947); ECT, 3d ed., vol. 4, 1978, p. 839.

La división de las grasas se lleva a cabo a contracorriente en el hidrolizador a 250°C y 4.1 MPa, en forma continua, en el cual los glóbulos de grasa se elevan en contra de una fase acuosa descendente.

La fase acuosa, tras disolver la glicerina separada (12%) cae y se separa.

La fase acuosa de glicerina se evapora y purifica. Véase glicerina.

La fase de ácidos grasos de la parte superior del hidrolizador se seca por vaporización del agua y un calentamiento adicional.

Los ácidos grasos se destilan en una marmita de alto vacío desde la parte inferior y se rectifican.

Se forma el jabón por una neutralización continua con sosa cáustica al 50% en un neutralizador-mezclador de alta velocidad.

El jabón puro se descarga a 93 °C en un tanque de mezclado con agitación lenta para igualar cualquier diferencia de neutralización. En este punto el análisis de jabón puro indica 0.002 a 0.10% de NaOH, 0.3 a 0.6 de NaCl y aproximadamente 30% de H_2O. Este jabón se puede secar, moler, dividir en escamas o secar por rocío, según el producto que se desee. El diagrama de flujo de la figura 29.3 presenta las operaciones de acabado para las barras de jabón.

Estas operaciones se detallan en seguida: la presión que se ejerce sobre el jabón puro se eleva a 3.5 MPa y se calienta a 200 °C en un intercambiador de vapor de alta presión. Este jabón calentado se libera a un tanque de evaporación a presión atmosférica, donde se lleva a cabo un secado parcial (a un 20%) porque la solución de jabón tiene buenas características sobre su punto de ebullición a presión atmosférica. Este jabón pastoso y viscoso se mezcla con la cantidad deseada de aire en un intercambiador de calor mecánico de paredes estriadas, donde también se enfría el jabón por la circulación de desechos en una capa exterior, de 105 a 65 °C. A este temperatura el jabón se expulsa en forma de tira y se corta en barras. La operación se completa con un enfriamiento adicional, así como con un estampado y su correspondiente envoltura. El procedimiento entero requiere sólo 6 horas, en comparación con el proceso de marmita que requiere más de una semana. Las principales ventajas del jabón fabricado por este proceso en relación con el proceso de marmita son: 1) la obtención de un jabón con mejor color a partir de grasas crudas sin realizar un tratamiento previo importante, 2) una mejor recuperación de glicerina, 3) flexibilidad en su control y 4) menor espacio y mano de obra. La clave para el éxito de este proceso continuo es efectuar un control a nivel molecular, por ejemplo, en el hidrolizador, donde la solubilidad deseada de las diferentes fases se logra por las condiciones apropiadas del proceso.

Jabones comunes

Los jabones de tocador y los de uso industrial son las principales clases de jabón. Estos tipos diferentes de jabones se pueden hacer por uno o más de los procedimiento descritos. El mercado de barras de jabón[21] se integra con los jabones normales de tocador y los de gran contenido de grasa, jabones desodorantes o antimicrobianos, jabones de

[21]Jungerman, New Trends in Bar Soap Technology, *Soap Cosmet. Chem. Spec.* 58 (1) 31 (1982).

flotación, jabones transparentes de barra translúcidos, marcados y para aguas duras. En algunas barras desodorantes ocurre una sobreposición ya que tienen una base de gran contenido de grasas. El jabón de tocador se prepara generalmente con mezclas de sebo y aceite de coco en relaciones de 80/20 o 90/10, y los jabones de gran contenido de grasas tienen relaciones de 50/50 o 60/40 y algunos tienen de 7 a 10% de ácidos grasos libres. Los jabones desodorantes contienen un agente como la 3,4',5-tribromosalicilanilida (TBS) que evita la descomposición de la transpiración en compuestos odoríferos.

Prácticamente todos los jabones contienen de 10 a 30% de agua. Si el jabón fuera anhidro sería muy difícil de disolver fácilmente (véase la tabla 29.6). Casi todos los jabones contienen perfume, aun cuando no se manifieste, cuya función en este caso sería eliminar el olor a jabón puro. Los jabones de tocador se fabrican a partir de materiales selectos y generalmente contienen únicamente de 10 a 15% de humedad; poseen muy pocos materiales adicionales, con excepción de perfume y quizás una pequeña fracción de dióxido de titanio como agente blanqueador. Los jabones de afeitar contienen una gran proporción de jabón de potasio y un exceso de ácido esteárico; esta combinación proporciona una espuma de secado lento. Las cremas de afeitar sin brocha contienen ácido esteárico y grasas con mucho menos jabón.

Otro tipo de barra de jabón (en comparación con el obtenido por flotación descrito en la figura 29.3) es el jabón de tocador molido. La palabra molido se refiere al hecho de que durante el proceso el jabón pasa a través de varios grupos de rodillos pesados, o molinos, que lo mezclan y lo amasan. A causa de la operación de molienda, el jabón terminado produce una mejor espuma y en general tiene mejores cualidades, especialmente en agua fría. La operación de molienda es también la forma en que los perfumes se incorporan al jabón frío. Si el perfume se mezclara con jabón tibio o caliente, muchas de las esencias volátiles se evaporarían. Después de la operación de molienda, el jabón se comprime en un cilindro suave y se expulsa en forma continua. Después se corta en barras, se estampa y envuelve como se describe en la figura 29.9.

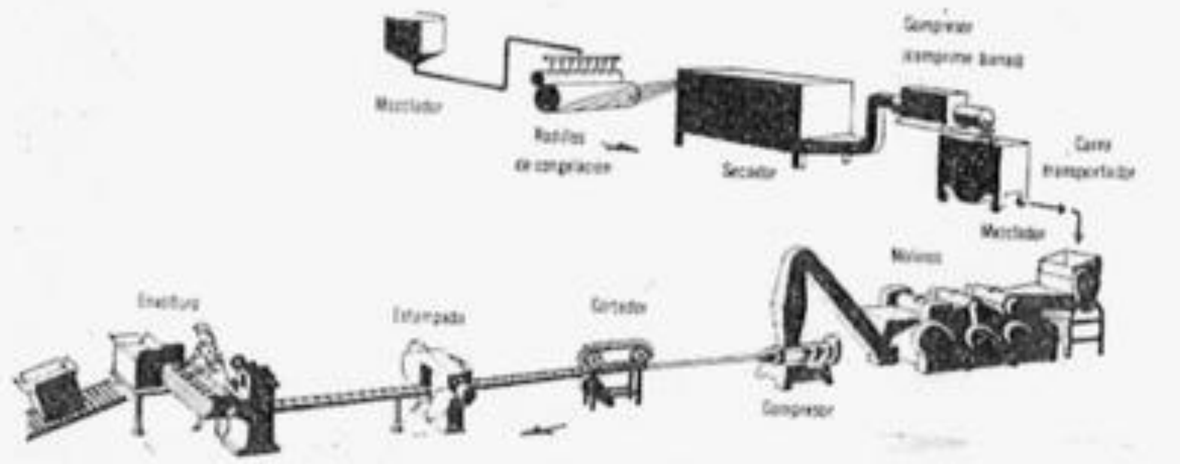


Fig. 29.9. Fabricación de jabón en barras. Otro tipo de barra de jabón (diferente del obtenido por flotación presentado en la Fig. 29.3) es el jabón de tocador molido. La palabra "molido" se refiere al hecho de que durante el procesamiento el jabón circula a través de varios rollos pesados o molinos que lo mezclan y amasan. Se obtiene un producto mucho más uniforme empleando menos

Fases cristalinas en barras de jabón. Las propiedades físicas de la barra de jabón dependen de las fases cristalinas de jabón presentes y de la condición de éstas. Puede haber tres o más fases en la jabón de sodio, según el tipo de grasa utilizada, la humedad y la composición de electrólitos del sistema, así como en las condiciones del proceso. Los jabones de tocador molidos se trabajan mecánicamente para transformar la fase omega, al menos parcialmente, en la fase beta translúcida, lo que produce una barra de jabón más dura y más fácilmente soluble. Los jabones producidos por flotación contienen ambos tipos de cristales formados en el proceso de congelamiento y también tienen cristales que crecen en el proceso de fundición, cuando abandona el congelador. Las condiciones de procesamiento se ajustan a una proporción óptima para obtener una matriz cristalizada, que añaden fuerza y rigidez a la barra. En caso de ser necesario, la barra se puede templar por un calentamiento original para darle mayor fuerza.

GLICERINA

HISTORIA. La glicerina[22] es un líquido transparente, casi incoloro y de sabor dulce, pero no presenta olor. En 1779, Scheele preparó glicerina por primera vez al calentar una mezcla de aceite de oliva y litargirio. Al lavarlo con agua, obtuvo una solución dulce que produjo un líquido grueso y viscoso al evaporarse el agua, que el descubridor llamó "el principio dulce de las grasas". En 1846, Sobrero produjo por primera vez la nitroglicerina explosiva, y en 1868 Nobel proporcionó una manera segura de manejarla como dinamita, al producir su absorción en diatomita. Estos descubrimientos aumentaron la demanda de glicerina que en parte se satisfizo por el desarrollo en 1870 de un método para recuperar glicerina y sal a partir de la lejía de jabón agotado. Desde 1948, el glicerol se ha producido a partir de materias primas petroquímicas por procesos sintéticos.

USOS Y ECONOMÍA. La producción de glicerina cruda es de 150 kt por año. La glicerina sintética acapara un 40% del mercado. Se expende en varios grados, incluyendo USP y CP, que son químicamente puros, contienen no menos de 95% de glicerol y son adecuados para resinas y otros productos industriales. El destilado amarillo se utiliza para ciertos procesos donde no es esencial un producto de alta pureza, por ejemplo, como lubricante en moldes para neumáticos. La glicerina se emplea en la fabricación, conservación, ablandamiento y humectación de gran cantidad de productos, como se muestra en la tabla 29.7.

Fabricación

La glicerina se puede producir por muy diversos métodos, de los cuales los siguientes son importantes: 1) por la saponificación de glicéridos (aceites y grasas) para producir jabón, 2) por la recuperación de glicerina como resultado de hidrólisis o división de grasas y aceites para formar ácidos grasos y 3) por la cloración e hidrólisis de propileno y otras reacciones de hidrocarburos petroquímicos.

[22]El término *glicerina* se utiliza para el producto técnico que contiene el trihidroxi alcohol puro *glicerol*. La terminología de glicerina es la empleada por la USP.

Para la recuperación de glicerina de plantas productoras de jabón, las necesidades de energía se relacionan principalmente con el consumo de calor relacionado con las operaciones unitarias de evaporación y destilación, como se puede ver en el consumo de vapor del diagrama de flujo en la figura 29.10. En la tabla siguiente se presenta un análisis de los procedimientos de producción de glicerina natural y sintética:

Glicerina con agua dulce del hidrolizador	Glicerina a partir de petróleo
Evaporación (de efecto múltiple) para concentración	Purificación de propileno
Purificación con depositación	Cloración a cloruro de alilo
Destilación al vacío con vapor	Purificación y destilación
Condensación parcial	Cloración con HOCl
Decoloración (blanqueamiento)	Hidrólisis a glicerina
Filtración o purificación por intercambio iónico	Destilación

RECUPERACIÓN DE ÁCIDOS GRASOS. Prácticamente toda la glicerina natural se produce actualmente como coproducto de la hidrólisis directa de triglicéridos a partir de grasas y aceites. La hidrólisis se lleva a cabo en reactores continuos de gran tamaño a temperaturas y presiones elevadas con el empleo de un catalizador. El agua fluye a contracorriente del ácido graso y extrae la glicerina de la fase grasosa. El agua dulce de la columna hidrolizadora contiene 12% de glicerol. La evaporación de agua dulce del hidrolizador es una operación mucho más sencilla comparada con la evaporación de glicerina de la lejía de jabón agotado en el proceso de marmita. El alto contenido de sal de la glicerina de lejía de jabón requiere con frecuencia la eliminación de jabón de los evaporadores. La glicerina que se obtiene del hidrolizador prácticamente no contiene sal y es fácilmente concentrable. El agua dulce alimenta un evaporador de triple efecto, como se describe en el diagrama de flujo de la figura 29.10, donde la concentración de glicerol se aumenta de 12 a 75-80%. Generalmente no se requiere calor adicional para lograr la evaporación (además del que se encuentra presente en el efluente de agua dulce del hidrolizador). Después de una concentración del agua dulce para

Tabla 29.7 Consumo de glicerina (kilotoneladas métricas)

	1978	1980
Resinas alquídicas	21.5	27
Celofán	6.4	8
Tabaco	14.2	25
Explosivos	2.9	3
Fármacos y cosméticos	24.1	38
Espumas de uretano	13.8	18
Alimentos y bebidas	14.8	24
Varios	15.8	16

FUENTE: ECT, 3d ed., vol. 11, 1980, p. 927; *Chem. Mkt. Rep.* May 25, 1981.

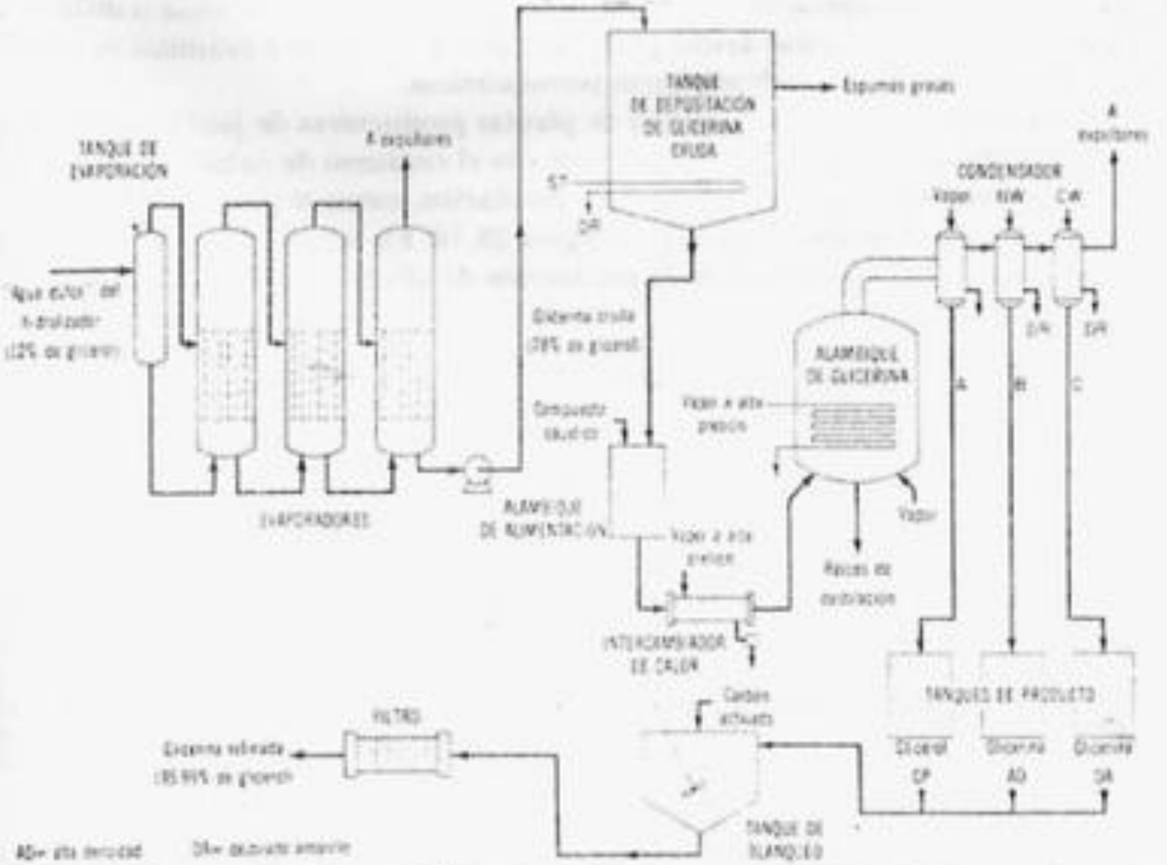


Fig. 29.10. Diagrama de flujo para la fabricación de glicerina a partir de la hidrólisis de agua dulce. (*Procter & Gamble Co.*)

formar un producto crudo del hidrolizador, se deja reposar durante 48 horas a temperaturas elevadas para reducir las impurezas de grasas que pudieran interferir con el procesamiento subsecuente. El producto crudo reposado del hidrolizador contiene aproximadamente 78% de glicerol, 0.2% de ácidos grasos totales y 22% de agua. El producto crudo reposado se destila a presión reducida (8 kPa) a unos 200 °C. Por lo general se agrega una pequeña cantidad de un compuesto cáustico al alambique de alimentación para saponificar las impurezas grasas y reducir la posibilidad de codestilación con glicerol. La glicerina destilada se condensa en tres etapas a temperaturas cada vez menores. La primera etapa produce la glicerina más pura, generalmente 99% de glicerol, que cumple con las especificaciones CP. Los grados de menor calidad de glicerina se colectan en un segundo y tercer condensadores. La purificación final de glicerina se logra por medio de blanqueo con carbón activado, y por filtración o por intercambio iónico.

GLICERINA SINTÉTICA.[23] El creciente mercado para la glicerina, y el hecho de que fue coproducto de jabón y depende de la producción de éste, fueron los incentivos para la investigación de métodos que produjeran este trihidroxialcohol. El proceso para

[23]ECT, 3d ed., vol. 11, 1980, p. 923; *McGraw-Hill Encyclopedia of Science and Technology*, 5th ed., vol. 16, McGraw-Hill, New York, 1982, p. 310.

Capítulo 3

Industria del azúcar y de almidó

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Los carbohidratos, azúcares y almidones son los principales alimentos destinados consumo humano que se sintetizan por plantas que emplean dióxido de carbono agua de la atmósfera. Se utilizan como las principales sustancias alimenticias para animales, incluyendo los seres humanos, y son altamente prometedores como materias primas químicas importantes; hay una gran controversia en cuanto al hecho de convertir los excedentes de la agricultura en cierto tipo de materiales, como combustib para motores en los que Estados Unidos es deficiente, pero las investigaciones que han llevado a cabo a lo largo de 50 años no han conducido a un fin económico práctico. La elevación continua de los precios del petróleo hace que esta posibilidad se aproxime rápidamente. Así como los alimentos, su empleo se considera altamente importante.

AZÚCAR

Es muy común que los seres humanos deseen dulzura en su dieta y la naturaleza se proporciona de varias fuentes. La persona promedio en Estados Unidos consume 32 de azúcar al año, pero esta cantidad ha ido disminuyendo lentamente; el promedio mundial es sólo una tercera parte de ella, pero va en aumento. El azúcar no adquie valor solamente por su sabor dulce, sino porque proporciona el 13% de la energía requerida para vivir. Como resultado, la producción y refinación del azúcar es una gigantesca industria, ya que en 1982 Estados Unidos consumió 8.3×10^6 t. La producción mundial de azúcar se estima[1] en 95.8×10^6 t.[1a]

HISTORIA. Es difícil determinar la época en que el azúcar se hizo presente a la humanidad, pero probablemente se importó de Nueva Guinea a la India muchos sigl antes de Cristo. Los métodos para la extracción y purificación del azúcar a partir de caña se desarrollaron en una forma muy lenta, pero se ha encontrado una gran variedad de métodos primitivos que se llevaron desde el Este a Europa hacia el año 140 El comercio del azúcar entre Asia y Europa fue una de las transacciones comercial más importantes de los primeros siglos. La primera vez que se extrajo azúcar fue en Nort

[1]*Sugar J.* 44 (9) 8 (1982).
[1a]t = 1000 kg.

américa en 1689, al emplear caña de las Antillas, y en 1751 se pudo cultivar en ese continente. A partir de entonces, la industria ha evolucionado tanto en tamaño como en calidad de sus productos. En la última parte del siglo XVIII se inventaron el triturador y molino accionado por vapor: en 1824, Howard inventó la paila al vacío, y la decoloración por medio de hueso carbonizado se empleó por primera vez en 1812. La evaporación de efecto múltiple se conoció en 1934 y la primera centrífuga suspendida fue creada por Weston en 1852. En la actualidad, es muy común el empleo de carbón activado granulado y los procesos de intercambio iónico para eliminar color y cenizas. Desde los comienzos, la evaporación, absorción, centrifugación y filtración fueron pasos importantes y necesarios para los procesos de manufactura, y gran parte del conocimiento de estos métodos proviene de su aplicación en la industria del azúcar, y de hecho su empleo ayudó a establecer el concepto de operaciones unitarias.

En 1747 se descubrió el ***azúcar de remolacha*** pero no se conoció en Estados Unidos sino hasta 1830, y sólo en 1870 se emplearon plantas para el procesamiento de ella. Fue necesario mucho tiempo, trabajo y dinero para que la industria del azúcar de caña llegara a un punto donde pudieran competir contra ésta. Las tarifas impuestas a las importaciones de azúcar de caña, entre otras, han ayudado a que las industrias de azúcar de caña y de remolacha puedan seguir trabajando juntas.

La primera vez que se fabricó ***dextrosa***, en 1811, condujo a la formación de la industria del azúcar de maíz en Estados Unidos, cuya fabricación comenzó en 1872, y el producto fue glucosa líquida. Sin embargo, no fue sino hasta 1918 cuando se produjeron cantidades apreciables de dextrosa cristalina pura. El cambio principal más reciente en esta industria fue la presentación del edulcorante derivado de maíz con alto contenido de fructosa (HFCS, por sus siglas en inglés), comercializado en 1970. Esto hizo posible la adquisición de un material endulzante de alta calidad basado en el maíz y que fuera competitivo con la caña y la remolacha como fuente principal de ese tipo de producto.

En el comienzo del siglo XX surgió el primer intento del proceso Bergius para la producción de azúcar por sacarificación, o hidrólisis, de la madera. Por lo que respecta a Estados Unidos, estos procesos de hidrólisis ácida, aunque son químicamente factibles, han demostrado ser poco redituables por la abundancia y bajo precio del almidón y el azúcar; sin embargo, cada vez son más prometedores. También son importantes los estudios que se realizan con las transformaciones que pueden realizar la enzima celulasa en desechos de madera para formar glucosa que se pueda fermentar para producir alcohol que funcione como combustible para motores. En la tabla 30.1 se muestran los constantes cambios en el consumo de endulzantes.

USOS Y ECONOMÍA. En 1982 se consumieron 8.3×10^6 t de azúcar en Estados Unidos. Sin embargo, el total de edulcorantes sumó 12.8×10^6 t. De este total, 36% provino del maíz, 33% de remolacha y 31% de caña de azúcar.[2] El azúcar refinada consumida en Estados Unidos se utiliza como sigue:[3] productos de panadería, 12.5%; bebidas, 23.7%; dulces, 8.9%; uso en hoteles y restaurantes, 1%; productos lácteos y helados de sabores, 4.6%; mermeladas, jaleas y conservas, 6.5%; otros usos alimenticios 4.7%; fines no alimenticios, 1.2%; vendida por tiendas de menudeo, 12.2% y vendida por comerciantes en azúcar, 19.9%. El HFCS ha incursionado en todos estos mercados como un sustituto importante para sacarosa, excepto en dulces. Tanto la sacarosa como el HFCS se venden en grandes cantidades en masa y en jarabes.

[2]*Statistical Abstract of the United States*, 102nd ed., 1982, and U.S. Agricultural Outlook Conference, 1980; *Food Eng.*, **54** (7) 77 (1982).

[3]*Commodity Yearbook*, Commodity Research Bureau, New York, 1981; Agricultural Outlook Conference, 1980.

Tabla 30.1 Distribución de edulcorantes nutritivos en Estados Unidos (en miles de toneladas métricas de materia seca)

Año	Sacarosa	Jarabe de maíz	Dextrosa	HFCS	% de edulcorante de maíz
1970	9454	1505	427	68	16
1975	8753	1718	495	483	24
1977	9430	1764	414	944	25
1979	9138	1823	391	1546	29
1980	8773	1886	399	1955	33
1981	8422	1924	407	2432	36
1982	8273	1909	363	2273	36
1985*	7727	2000	409	3182	43

* Estimado

FUENTES: *Sugar J.* **43** (8) 15 (1981), *Food Eng.* **54** (7) 77 (1982).

Los *empleos no alimenticios del azúcar* son muy pocos y sólo forman una pequeña cantidad del total; comprenden su empleo como octaacetato de sacarosa, un desnaturalizador de alcohol etílico; como diacetato, hexaisobutirato y octabenzoato de sacarosa, plastificantes; la alil sacarosa, como ésteres de mono y diácidos grasos para surfactantes, y como materia prima para la fabricación de glicerol y manitol. El dextrano un polisacárido producido a partir de la sacarosa por algunas bacterias, es un dilatador del volumen plasmático muy eficaz; al administrarse por infusión intravenosa, evita los choques y además previene la pérdida de los fluidos corporales después de quemadura fuertes o de otro tipo de heridas. Se encuentran en investigación otro tipo de usos para derivados de la sacarosa.

Ningún otro producto orgánico de pureza comparable (99.86%, en base seca) tiene tanta demanda en el mercado a un precio tan bajo como el azúcar y en tan gran volumen. Sin embargo, esto es un mero reflejo del progreso y crecimiento en los métodos de refinación debidos a la aplicación de la ingeniería química en la industria, que ha tenido éxito al reducir el precio desde 8.80 dólares por kilogramo en 1796 a su nivel actual de 81 centavos por kilogramo. Con el precio del maíz de 12.80 dólares por 100 kg, producir el endulzante de maíz cuesta menos de 33 centavos por kilogramo.

Fabricación de azúcar

En la actualidad, los principales métodos de procesamiento empleados para la refinación de azúcar de caña, han funcionado bien después de muchos años y no es probable que cambien en forma radical dentro de poco tiempo. Se espera que ocurran altera

ciones para la conservación de energía que tal vez reduzcan el empleo de algunos reactivos, pero no es probable que ocurran cambios en los procesos importantes.

CAÑA. La caña de azúcar es un miembro de la familia de las hierbas. Tiene un tallo parecido al bambú, crece a una altura de 3 a 5 metros y contiene de 11 a 15% de sacarosa en peso. Las fuentes de caña como materia prima para refinarse en Estados Unidos se muestran en la tabla 30.2. La caña se planta comúnmente con cortes que se hacen a los tallos maduros, que echan raíces y producen una buena cantidad de nuevos tallos. Se pueden obtener hasta siete cosechas sucesivas de una sola plantación en el caso de contar con condiciones favorables. El periodo de crecimiento aproximado de la caña en Cuba es de 12 a 15 meses, y de casi el doble en Hawaii y Perú. En Louisiana y Florida la temporada de crecimiento es de 6 a 9 meses. La cosecha se realiza a mano con machetes o por medio de cortadoras mecánicas, además de quemarla para eliminar las hojas. Los trabajadores cortan los tallos cerca del suelo y en la punta de la caña, que se transporta en vehículos arrastrados por tractores y se conduce a los ingenios o centrales. No debe transcurrir mucho tiempo al transportar la caña recién cortada a la fábrica porque de no procesarse dentro de las 24 horas después del corte se producen pérdidas por inversión de glucosa y fructuosa.

La producción de azúcar moscabado en la fábrica se ilustra en la figura 30.1 y se puede dividir en las siguientes operaciones unitarias y conversiones químicas:[4]

Primero se lava la caña para eliminar lodo y desechos.

Se corta y desmenuza por trituradoras como preparación para separar el jugo que se extrae al pasar la caña triturada a través de una serie de molinos, cada uno de los cuales consta de tres rodillos acanalados que ejercen una gran presión. Se pueden agregar agua y jugos ligeros para ayudar a macerar la caña y favorecer la extracción.[5]

[4]Birch and Parker, *Sugar: Science and Technology*, Appl. Sci. Publ. London, 1979; also ECT, 2d ed., vol. 19, 1969, p. 166.

[5]Como con la remolacha, el azúcar se ha extraído de la caña picada por una extracción a contracorriente continua con agua caliente en difusores. *Chem. Eng.* **82** *(3) 32 (1975)*.

Tabla 30.2 Proveedores de azúcar en bruto para Estados Unidos (en miles de toneladas métricas)

Área de suministro	1958	1978	1979	1980
Remolacha E.U.	2013	2907	2901	2701
Caña E.U. (continental)	522	1179	1120	1918
Hawaii	572	917	839	912
Puerto Rico	748	47	43	162
Filipinas	891	757	375	372
República Dominicana	80	667	742	559
Perú	80	204	172	47
México	61	48	55	—
Brasil	—	546	1147	769
Todos los demás países	3134	2037	2061	2339
Total	8101	9309	9475	9779

FUENTE: *Agricultural Statistics 1981*, United States Department of Agriculture.

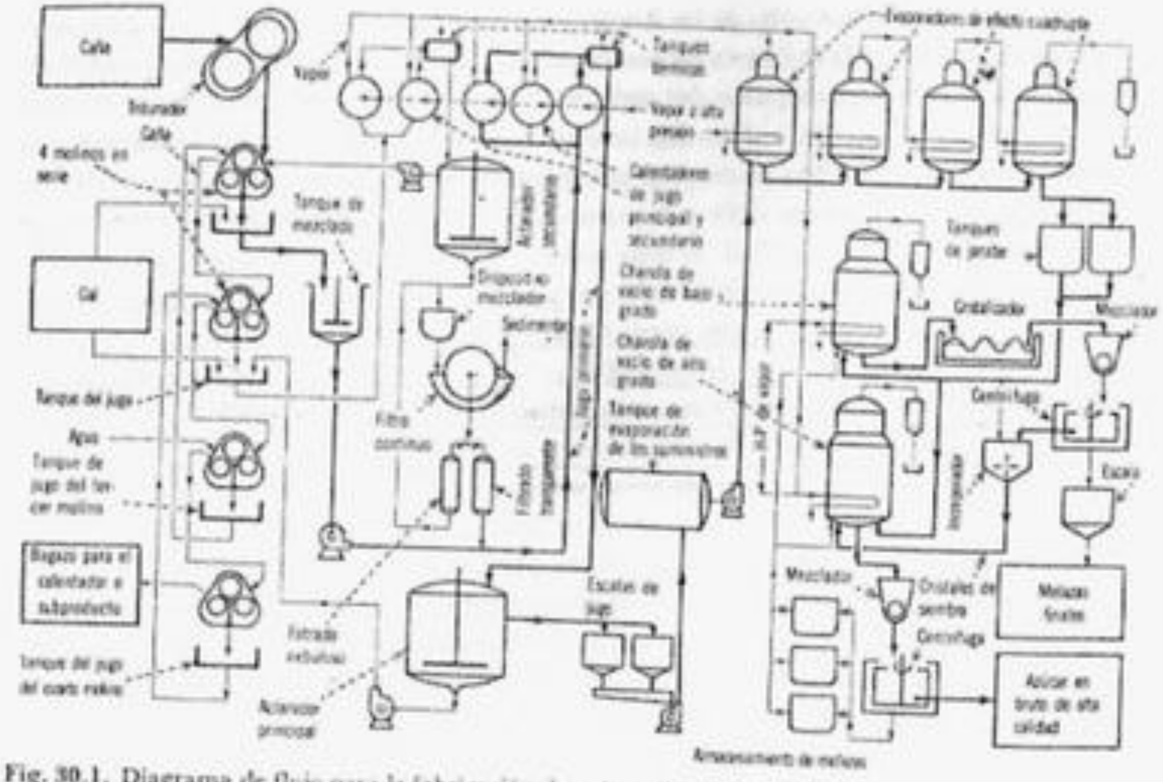


Fig. 30.1. Diagrama de flujo para la fabricación de azúcar de caña en bruto.

Aproximadamente el 93% del jugo se extrae de la caña. La caña agotada (bagazo) se puede emplear como combustible o para la manufactura de papel, cartón o material aislante.

El jugo se tamiza para eliminar impurezas de flotación y se trata con cal para coagular parte de la materia coloidal, precipitar algunas de las impurezas y cambiar el pH. Se puede agregar ácido fosfórico porque los jugos que no contienen una pequeña cantidad de fosfatos no se pueden aclarar bien. Después se agrega un ligero exceso de cal requerido teóricamente con el fin de precipitar todos los fosfatos.

La mezcla se calienta con vapor a alta presión y se deja sedimentar en tanques grandes llamados aclaradores o en depositadores continuos o adelgazadores.

Para recuperar el azúcar que se encuentra en los lodos sedimentados se emplean filtros al vacío con tambores rotatorios continuos. Los sedimentos constituyen del 1 al 4% del paso del azúcar cargada y se emplean como abono.

El filtrado, un jugo clarificado con alto contenido de cal, contiene 85% de agua. Se evapora hasta lograr un contenido de agua de 40% en evaporadores[6] de triple o cuádruple efecto para obtener un jugo amarillento delgado.

El jugo delgado resultante se conduce a la primera de las tres bandejas de vacío de un efecto, donde se evapora a un grado predeterminado de sobresaturación. Se agregan núcleos de cristales de azúcar (semillas de choque) y, por la adición de jugo adelgazado y por evaporación controlada, los cristales se hacen crecer a un tamaño determinado en esta bandejas de "filón". En este punto óptimo, la bandeja se llena en su

[6]Para equipo y accesorios de evaporación al vacío, información de transferencia de calor y condensación de agua, véase Perry, pp. 11-28 a 11-38.

mayor parte con cristales de azúcar con un contenido de 10% de agua. La mezcla de jarabe y cristales (masacocida) se conduce a un cristalizador, que es un tanque de agitación horizontal equipado con serpentines de enfriamiento. Aquí se deposita más sacarosa sobre los cristales ya formados, y se completa la cristalización.

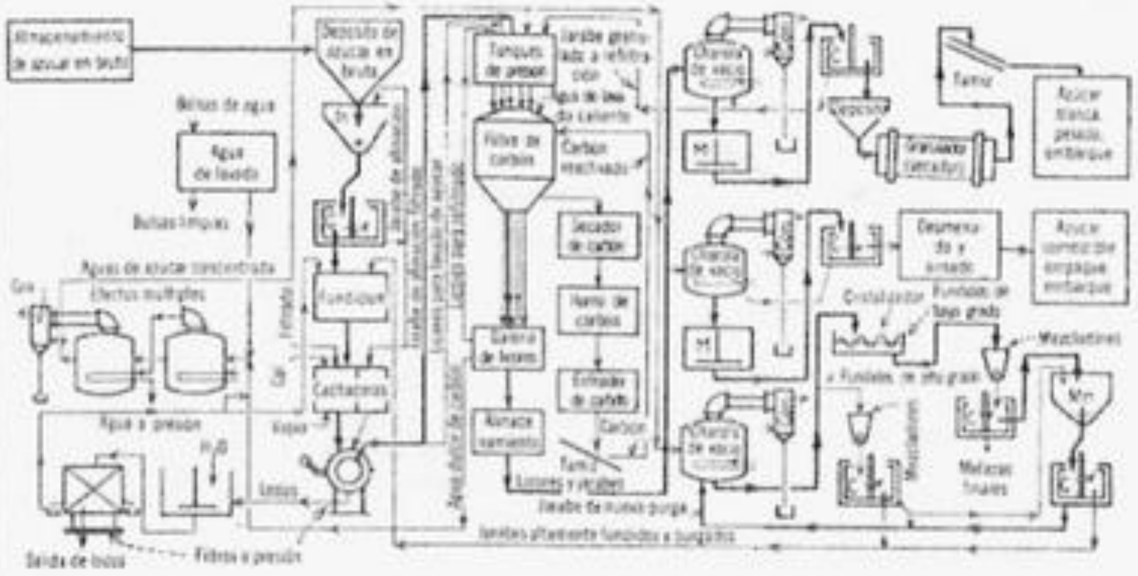
Después se centrifuga la masacocida para eliminar el jarabe. Los cristales son azúcar moscabado de alta calidad, y el jarabe se trata nuevamente para obtener una o dos cosechas más de cristales. El líquido final, después de trabajarlo varias veces, se conoce como melaza.

El azúcar moscabado (de color café claro), que contiene 97.8% de sacarosa, se embarca a la refinería, que se encuentra generalmente fuera del país del origen.

Las melazas se embarcan a varios países en tanques evaporadores llenos y se emplean como una fuente de carbohidratos para ganado (cada vez menos) y para ácido cítrico y otras fermentaciones (Cap. 31).

REFINACIÓN DEL AZÚCAR DE CAÑA. El azúcar mascabado se distribuye a las refinerías a granel. La figura 30.2 ilustra las siguientes secuencias para la refinación de azúcar de caña.[7]

[7]Birch and Parker, op. cit.; Labine, Melt House Redesigned for Automatic Flow, *Chem. Eng.* 67 (9) 94 (1960); ECT, 2d ed., vol. 19, 1967, p. 185.



Para producir 100 kg de azúcar refinada (y alrededor de 400 kg de jarabe residual), se necesitan los siguientes materiales y servicios:

Azúcar en bruto (97° Pol.)	106 kg	Agua de condensación	2000–3500 kg
Cal hidratada	0.05 kg	Agua pura	600 kg
Diatomita	0.25 kg	Vapor para el proceso	175 kg
Carbón de hueso (en proceso)	105–250 kg	Vapor	
Carbón de hueso (reactivado)	35–75 kg	Camb. para el horno de carbón	58 MJ
Carbón de hueso (nuevo)	0.25–0.5 kg	Mano de obra directa	0.66 Horas-hombre

Fig. 30.2. Diagrama de flujo para la fabricación de azúcar de caña refinada. ABREVIATURAS: In, incorporador; M, mezclador; Con, condensador; C, centrífuga.

El primer paso para la refinación se llama afinación, donde los cristales de azúcar moscabado se tratan con un jarabe denso (60 a 80° Brix)[8] para eliminar la capa de melazas adherentes. Este jarabe fuerte disuelve poca o ninguna cantidad de azúcar, pero ablanda o disuelve la capa de impurezas. Esta operación se realiza en mezcladores, que son bandas pesadas en forma de caracol, equipadas con fuertes tramos de mezclado.

El jarabe resultante se separa con una centrífuga y el sedimento de azúcar se rocía con agua.

Los cristales se conduce al equipo fundidor, donde se disuelven con la mitad de su peso de agua caliente, parte de la cual es agua dulce que sale de los filtros prensa. El jarabe que sale de la centrífuga se divide y una de las porciones se diluye y se vuelve a utilizar como jarabe de mezclado y el resto se diluye hasta lograr 54° Brix y se conduce a clarificación y refiltración con las bandejas para que se hierva y se funda nuevamente.

El azúcar moscabado fundido y lavado (en las refinerías, fundido significa disuelto) se trata por un proceso llamado clarificación o purificación; se pueden emplear procesos químicos o mecánicos. La clarificación mecánica necesita la adición de tierra de diatomeas o un material inerte similar; después se ajusta el pH y la mezcla se filtra en un filtro prensa. Este sistema proporciona una solución absolutamente transparente de color algo mejorado y forzosamente es un proceso por lote.

El sistema químico emplea un clarificador por espumación o un sistema de carbonatación. El licor que se trata por espumación, que contienen burbujas de aire, se introduce al clarificador a 65°C: aquí se calienta, provocando que la espuma que se forma se dirija a la superficie transportando fosfato tricálcico junto con impurezas atrapadas. El licor clarificado se filtra y se manda a decolorar. Este proceso reduce la materia colorante presente, de 25 a 45%, que disminuye bastante la magnitud de los decolorantes siguientes.

El sistema de carbonatación incluye la adición de dióxido de carbono depurado hacia el azúcar fundido, que precipita el carbonato de calcio. El precipitado se lleva 60% del material colorante presente que se elimina por filtración.

DECOLORACIÓN-FILTRACIÓN. El licor efluente aclarado, libre ahora de materia insoluble, posee aún gran cantidad de impurezas disueltas. Estas impurezas se eliminan por percolación mediante el uso de carbón de hueso.[9] (También se emplea carbón activado). Los tanques de carbón miden tres metros de diámetro y seis metros de profundidad. Se requieren de 20 a 80 filtros de carbón por 1 × 10[6] kg de material fundido; la percolación se lleva a cabo a 82°C y el producto inicial es un jarabe de apariencia acuosa, transparente. La experiencia indica al operador el momento oportuno para dirigir la salida de efluente hacia un recipiente que contenga jarabe de menor calidad.

Después de cierto tiempo de empleo, el carbón pierde su capacidad decolorante y se debe reacondicionar; esto se realiza aproximadamente cada hora, al lavarlo con

[8]El grado Brix es el porcentaje, en peso, de azúcar en una solución de azúcar puro; comercialmente se toma como el porcentaje aproximado de materia sólida disuelta en un líquido.

[9]Jones and Lopez, Sugar, *Ind. Technol.* 35 22 (1976).

agua pura y calentarlo a altas temperaturas. También se emplea un proceso de decoloración continua.

Los jarabes que salen de los filtros de carbón de hueso se conduce por una tubería a la galería de licores, donde se clasifican de acuerdo con su pureza y calidad: de 99 a 99.7 grados de pureza, 90 a 93 grados de pureza, 84 a 87 grados de pureza y 75 a 80 grados de pureza.

Los licores de color más oscuro se tratan con carbón de hueso, carbón de hueso sintético (Synthad), carbón activado, resinas de intercambio iónico o alguna combinación para formar lo que se conoce como "azúcar morena suave". Cuando el carbón de hueso pierde su poder decolorante, se puede recuperar al calentarlo entre 400 y 500°C en tubos verticales o en hornos Herreschoff. Un calentamiento cuidadoso evita que la superficie activa no se oxide.

El carbón activado es superior al carbón de hueso como decolorante porque su ciclo de adsorción es mayor, pero no elimina los compuestos inorgánicos. Se pueden emplear gránulos de carbón gruesos en esferillas como el carbón de hueso y reacondionarlo al calentarlo a mayores temperaturas (1000°C). Para pequeñas instalaciones o lotes por temporadas, la decoloración unitaria emplea carbón pulverizado, que se desecha después de emplearse una sola vez. Investigaciones recientes promueven el empleo de un aditivo químico decolorante, cloruro de dioctadecilmetil amonio (Talofloc) y de un agente floculante de poliacrilamida (Taloflote). Se ha informado[9] que con este sistema se pueden aumentar la claridad y capacidad en un 75%. Cuando las sales inorgánicas son un problema, se puede hacer uso del intercambio iónico para eliminarlas; un intercambiador de cationes los absorbe de la solución, dejándola muy ácida.

Un intercambiador de aniones (generalmente mezclado con el intercambiador de cationes) elimina los ácidos libres remanentes; la combinación efectúa un excelente trabajo. El intercambio iónico se ha probado ampliamente[10] como una alternativa para el tratamiento de carbón/carbón activado pero tiene un costo demasiado alto. Los principales problemas son la forma en que se ensucian las resinas y el manejo de las aguas de lavado que se desechan durante la regeneración.

La figura 30.3 presenta un corte transversal del recipiente de vacío de cristalización. Aquí el jarabe de azúcar se concentra a un grado de sobresaturación previamente establecido, al sembrarse con una cantidad medida de azúcar fina. Estos cristales pequeños se hacen crecer a un tamaño comercial por medio de una velocidad de ebullición o evaporación regulada adecuadamente, así como de agitación y entrada de jarabe. La velocidad no debe ser muy alta, o se formarán nuevos cristales (granos falsos) y no tendrán tiempo para crecer, con la pérdida consiguiente a través del tamiz de la centrífuga.

Los jarabes más puros se reservan para azúcar líquida (agua blanca), la siguiente pureza para tabletas y azúcar granulada y el resto se destina a enlatadoras y embotelladoras, confitería y azúcar suave (morena).

El recipiente se descarga en una mezcladora, que evita que la masa se pegue, y se manda a la centrífuga donde los cristales se separan del jarabe, se lavan y se conducen al depósito de azúcar húmeda.

[10]ECT, 3d ed., vol. 13, 1980, p. 705.

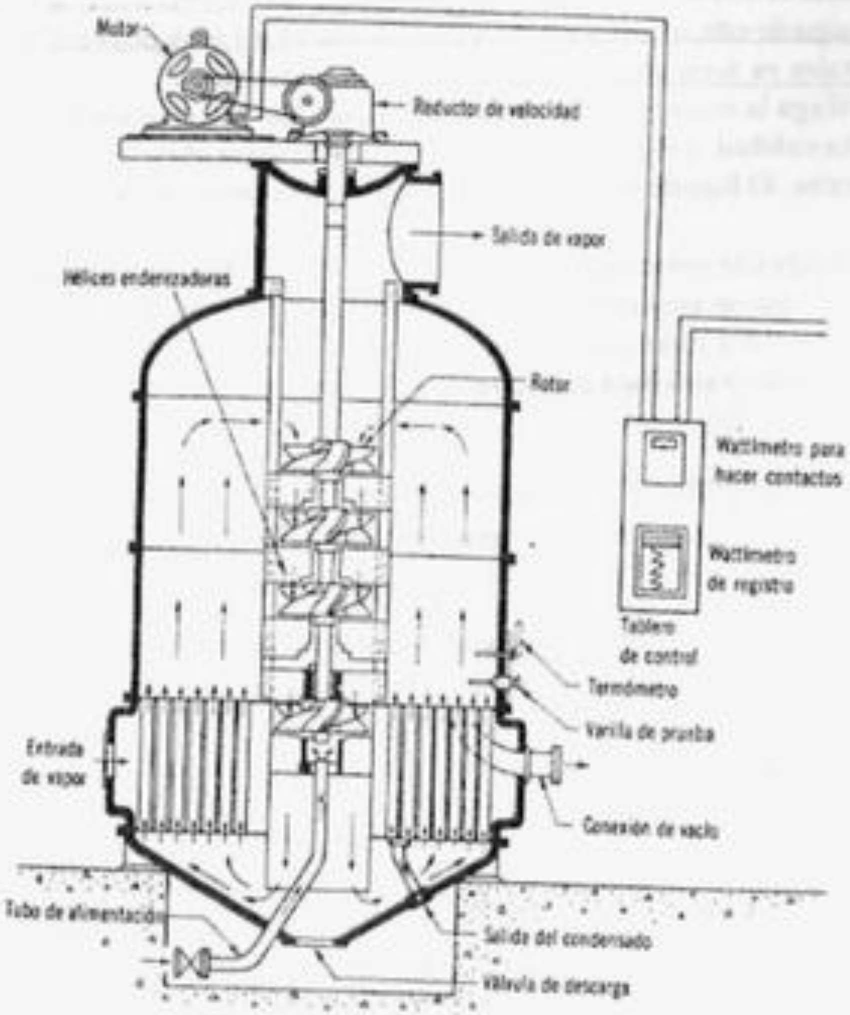


Fig. 30.3. Corte transversal de un recipiente de vacío con circulador mecánico. El jarabe se calienta al pasar hacia arriba a través de los tubos del cuello del vapor, o calandria, cerca del fondo. El líquido hierve en la superficie superior y el vapor se conduce a través del tubo central grande. Un conjunto de impulsores de tornillo fuerza al líquido nuevamente a través del tubo central. El agitador es de motor y tiene wattímetros de registro y control en su circuito. (*Esterline-Angus Co.*)

El jarabe se devuelve al proceso para una recuperación posterior de azúcar.

Cuando la pureza del jarabe disminuye, se emplea para jarabes de mesa mezclados, y los lotes de menor calidad se emplean para alimentación animal. Este jarabe se llama comúnmente melaza.

El azúcar húmedo se seca en un granulador, que es un tambor rotatorio horizontal de 2 m de diámetro por 8 m de largo con una serie de salientes estrechas (tramos) colocadas en su superficie interior. Estos tramos elevan el azúcar y la dejan caer a través de una corriente de aire caliente que fluye a contracorriente.

Los cristales secos pasan a través de una serie de tamices, donde se clasifican de acuerdo con su tamaño.

Varias máquinas automáticas de empacado y pesado colocan el azúcar en bolsas y cajas con un porcentaje cada vez mayor en masa.

Los azúcares pulverizados se fabrican al moler azúcar granulada en molinos, pero son tan higroscópicos que es común mezclarlos con 3% de almidón de maíz para fabricar grados de confitería. Los cubitos y tabletas de azúcar se preparan al mezclar ciertos tipos de azúcar granulado con un jarabe blanco grueso para formar una masa húmeda, que se moldea y seca.

El rendimiento de azúcar refinada, que se basa en la polarización del azúcar a 96°, es de 93 a 94%, 5% de jarabe y 0.7% de pérdidas mecánicas y por lavado.

En el manejo del azúcar ocurre cierta inversión de acuerdo con la siguiente reacción:

$$\underset{\text{Sacarosa}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O \rightarrow \underset{d\text{-Glucosa}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{d\text{-Fructosa}}{C_6H_{12}O_6}$$

$$\textit{Polarización} \quad +66.6^\circ \qquad\qquad +52.8^\circ \qquad -92.8^\circ$$

El producto se llama *azúcar invertida*, pero la polarización de la sacarosa pura de + 66.6° (+ a la derecha) ahora es − 20.0° (− a la izquierda) para la mezcla resultante.

$$\frac{+52.8^\circ - 92.8^\circ}{2} = -20.0^\circ$$

El proceso de adsorción continua empleado por la American Sugar Refining Co.[11] en su refinería de Bunker Hill, que utiliza *carbón de hueso en forma continua*, es un gran avance en el proceso de purificación empleado durante décadas. Aquí, en las columnas de decoloración de 4 m de diámetro, con camas de carbón de hueso adsorbentes de 12 m, el licor de azúcar se conduce hacia arriba a una velocidad uniforme controlada según los resultados deseados, y el carbón de hueso se mueve hacia abajo, aunque a una velocidad menor que la del jarabe. Las partículas de carbón de hueso se separan ligeramente o se "expanden", lo que produce una adsorción máxima y uniforme de impurezas del licor de azúcar en un verdadero flujo continuo a contracorriente; el carbón de hueso de la más alta capacidad adsortiva está en contacto automáticamente con el licor de azúcar del más bajo nivel de impurezas. Esto conduce a un empleo más eficiente del carbón de hueso, que no requiere mezclado de líquidos de azúcar ni depósitos de licor. También, el color del licor producido se puede precisar simplemente al ajustar la velocidad de alimentación del carbón de hueso en relación con la velocidad del licor de azúcar. Se ha producido un azúcar granulado de alta calidad por medio del empleo de "no más de 10 a 15 kg de carbón de hueso por 100 kg de fundido", que representa mucho menos de lo que se utiliza normalmente; el carbón de hueso se degrada en una mínima parte, si acaso. Por último, se dice que el capital necesario para este paso se ha reducido a la mitad, y el trabajo en un 90%, junto con otros ahorros. El carbón agotado se limpia de azúcar, se le eliminan las cenizas en columnas, así como la humedad, hasta llegar a un 20% o menos y se reactiva en un horno de crisoles múltiples en una atmósfera de bajo contenido de oxígeno (1-2% O_2) y en forma continua.

[11]U.S. Patent 2,594,305, September 27, 1950; Marcy (American Sugar Refining Co.), "Adsorption by Bone Char Using Continuous Absorption Process," 20th Annual Meeting of Sugar Industry Technicians, New York, May 1951.

BAGAZO. La incineración de un 70% del bagazo producido desprende suficiente vapor para proporcionar energía calorífica que mueva el molino. El 30% restante se emplea para fabricar tablas de construcción y aislantes como Celotex, o colocarlo en digestión con productos químicos (NaOH, etc.) para formar una pulpa utilizada para fabricar papel en máquinas Fourdrinier. Además, con frecuencia mucho más que el 30% se emplea para esos subproductos cuando se puede conseguir un combustible más económico que los 5 dólares por tonelada asignados tradicionalmente al bagazo. La cantidad de bagazo normalmente disponible es igual al rendimiento de azúcar.

El bagazo se conduce por medio de una banda sinfín a los digestores rotatorios, que tienen 4.3 m de diámetro, y se cuece bajo presión para que las fibras sean manejables, se afloje el material incrustado, se disuelva material orgánico y se esterilicen las fibras. La pulpa resultante, en una suspensión de 2 a 3%, se bombea hacia desmenuzadores de martillo y se lava en lavadoras rotatorias diseñadas especialmente para eliminar suciedad, compuestos solubles y algo de líquido. De las lavadoras la pulpa se introduce a tinas especiales donde se agregan los aprestos, que generalmente son resinas y alumbre, y la masa se agita con agitadores potentes para eliminar irregularidades. Las fibras se introducen en refinadoras cónicas para obtener un tamaño de fibra óptimo. La fibra refinada se conduce a tiendas de depósito en forma de una suspensión al 2% y de ahí se alimenta a la caja principal de la máquina de cartón, en la cual se diluye a un 0.5%. Las máquinas para fabricar cartón son similares a las máquinas Fourdrinier, aunque son de una estructura especial. El material se alimenta a tamices de moldeo y se conduce a fieltros de secado y por último a rodillos de prensa. Las hojas no quedan laminadas, pero se unen para dar el grosor adecuado. El cartón que producen estas máquinas es de 4 m de ancho, contiene de 50 a 55% de agua y se produce a una velocidad de 60 m/min. Se seca en una hoja continua, a temperaturas de 150 a 230°C en un secador de gas o de vapor con una longitud de 250 a 300 m. El producto se debe rociar con agua a medida que sale del secador para devolverle su contenido normal de agua, de aproximadamente 8%. Después, el cartón se corta y está listo para su empleo.

A partir del bagazo se ha fabricado tablarroca acústica y estructural, productos para la agricultura, aditivos plásticos, furfural y fibras de refuerzo plásticas y de papel; también se ha extraído una cera de alta calidad.

AZÚCAR DE REMOLACHA. La caña sólo crece bien en climas tropicales y semitropicales, pero la remolacha crece en zonas templadas. Solamente un químico experimentado puede determinar si una muestra de azúcar refinada proviene de caña de azúcar o de remolacha; el contenido de sacarosa de ambos azúcares es muy alto, más de 99.9%, por lo que cualquier tipo de azúcar se puede utilizar para los fines comunes. Todas las plantas producen algo de azúcar pero sólo la remolacha y la caña son las fuentes principales; otras fuentes de menor importancia son el arce (maple), algunas palmeras y la miel. Del maíz se obtiene un producto dulce de valor alimenticio (pero no sacarosa), que cada vez ofrece más competencia a la caña y la remolacha. Se ha observado una tendencia de que el maíz capte gradualmente el mercado de la remolacha en Estados Unidos.

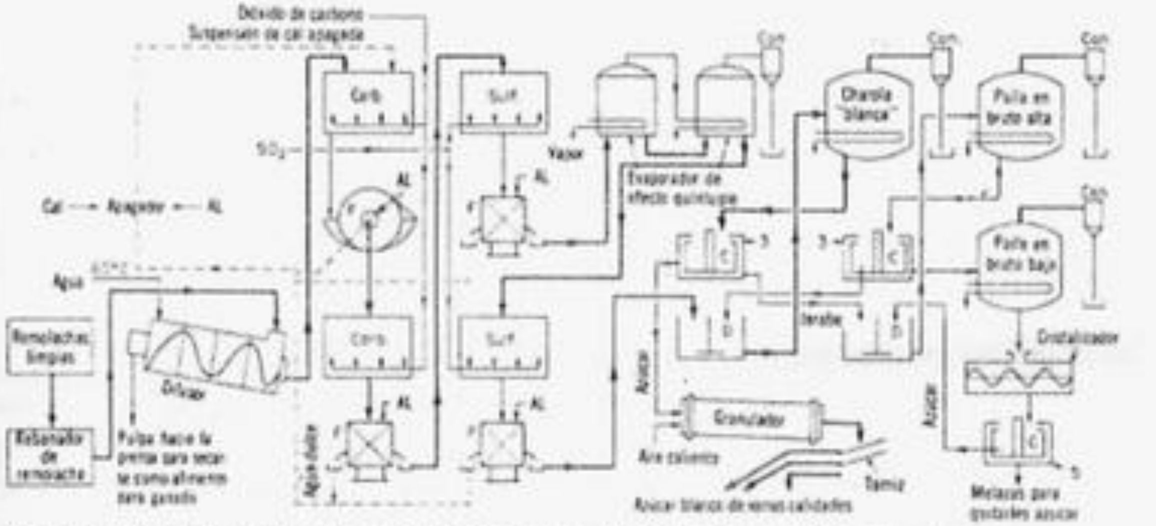
La remolacha difiere del betabel en que es más grande y no es roja. Las remolachas son un cultivo muy importante en muchas partes del mundo por su contenido de azúcar.

Las operaciones en torno a la remolacha comienzan a fines de septiembre y perduran hasta enero o febrero: el granjero recoge la cosecha con máquinas que sacan de raíz las remolachas y las colocan en camiones. La parte superior también se puede cortar mecánicamente y utilizarse para alimento de ganado. Las remolachas, que contienen de 13 a 17% de sacarosa y 0.8% de cenizas, se introducen a la fábrica por medio de acequias, pequeños canales de agua caliente, que además de transportarlas también las lavan.

La figura 30.4 muestra los pasos más importantes para la fabricación del azúcar de remolacha, que se puede dividir en las siguientes secuencias:[12]

Las remolachas se lavan nuevamente, se pesan y se cortan en rebanadas delgadas llamadas cosetes, que se conducen a un difusor a contracorriente continua especialmente diseñado (Fig. 30.4). El azúcar se extrae a contracorriente con agua a una temperatura de 70 a 80°C. Este primer jugo es una solución con 10 a 12% de sacarosa de color azul negro y con una pequeña cantidad de azúcar invertida y 2 a 3% de cenizas. La pulpa restante contiene de 0.1 a 0.3% de azúcar (según el tipo de remolacha); se le elimina el agua en prensas, se seca en un secador rotatorio y se vende como alimento para ganado. Al renovarse la industria de la remolacha con difusores continuos a

[12]Véase también el diagrama de flujo descrito, Beet Sugar Production, *Chem. Met. Eng.* 49 (6), 110 (1942); McDill, Bett Industry; Industrial Wastes, *Ind. Eng. Chem.*, 39 657 (1947); Birch and Parker, op. cit.



Para producir 1 t de azúcar refinada, 400 kg de melaza (50% de azúcar) y 400 kg de pulpa seca, se necesitan los siguientes materiales y servicios:

Tierra de cultivo	0.2 ha	Carbón (energía y calentamiento)	0.66 t
Remolachas	8 t	Azufre	0.8 kg
Piedra caliza	0.35 t	Agua	9.0 t
Coque	0.03 t	Mano de obra directa	2.2 Horas-hombre

Fig. 30.4. Diagrama de flujo para la fabricación de azúcar de remolacha. ABREVIATURAS Carb, carbonatadores; sulf, sulfatadores; F, filtros; Al, agua de lavado; C, centrífugas; Con, condensadores; D, disgregador. NOTA: Cerca de la mitad de todas las plantas emplean agua del filtro de lavado para apagar la cal; otras emplean agua dulce.

contracorriente automáticos se eliminan los costos de manejo de agua dulce y se red ce el trabajo;[13] también se reduce considerablemente el consumo de energía.

El jugo se pasa por un filtro grueso para eliminar materias extrañas.

Se agrega lechada de cal hasta alcanzar una concentración de 2 a 3%; la cal pr picia la precipitación de impurezas indeseables. Se puede pasar dióxido de carbono través del jugo en forma continua en carbonatadores para descomponer el carbona de calcio que se haya formado. Con una pequeña cantidad de antiespumante se pue reducir la espumación que se produce en esta etapa.

El sedimento que se produce por la cal llega a un 4 o 5% del peso de la carga remolacha y se elimina al adelgazarlo y filtrarlo en filtros rotatorios.

Se añade cal nuevamente hasta que la concentración sea de 0.5% y el jugo se ca bonata nuevamente, esta vez caliente.

Después se filtra en filtros a presión.

El filtrado resultante se blanquea con dióxido de azufre.

El precipitado de sulfito de calcio se elimina por presión en filtros de placa y bastido

El jugo purificado se concentra en evaporadores de efecto múltiple partiendo un contenido de azúcar de 10 o 12% a un 60%; esto incrementa de nuevo la co centración de los iones de calcio. También se precipita algo de calcio.

Una planta Spreckles también maneja un sistema de adsorción con carbón react vado para la decoloración a contracorriente con el fin de purificar y decolorar el jug espeso que se encuentra en las torres, en donde se eleva contra el carbón que desciende.

El jugo espeso producido se granula en bandejas de vacío,[14] se centrifuga, lava, s ca en un granulador, tamiza y empaca en una forma muy semejante a la descrita par el azúcar de caña.

El jugo que se obtiene de la primera bandeja de vacío recibe un tratamiento poste rior para recobrar más cristales de azúcar, pero no es lo bastante pura como para co mercializarse, y se tiene que volver al primer proceso para una purificación adiciona

El jarabe que sobra después de varias cristalizaciones, que se llama melaza de re molacha, se vende para alimentación de ganado directamente o se agrega al desech de pulpa de remolacha. También es un medio importante para fermentación, espe cialmente de ácido cítrico, donde el alto contenido de nitrógeno de la melaza de remo lacha es muy favorable. Se han desarrollado procesos para recuperar el azúcar restan y se emplean comercialmente; la recuperación inicial se logró por el proceso Steffe que es el más utilizado en Estados Unidos.

A las melazas diluidas se les puede extraer la sacarosa al precipitarlas como sac ratos metálicos; acto seguido se eliminan las impurezas del precipitado por medio d una filtración y la sacarosa queda en condición de regenerarse. El calcio, el estroncio el bario forman por separado sacaratos insolubles con sacarosa, pero generalmente s prefiere el proceso con calcio. El proceso que emplea $Ca(OH)_2$ como agente precip

[13]Havighorst, Beet Sugar: A Radical New Look, *Chem. Eng.* 68 (20) 76 (1961); Spreckle New Developments in Beet Sugar, Part 1, *Chem. Eng.* 71 (7) (1964).

[14]McGinnis et al., Low-Purity Beet Sugar Factory Materials, *Ind. Eng. Chem.* 34 17 (1942).

tante se conoce como proceso Steffen debido a su inventor. La regeneración del sacarato de calcio se realiza al tratar el material con CO_2 y aproximadamente el 90% de la sacarosa se puede recuperar con este proceso. El $CaCO_3$ precipitado se puede calcinar y convertirse nuevamente en lechada de cal.

El *intercambio iónico*[15] se ha probado o propuesto para el tratamiento de jugos de proceso en diferentes lugares, para el procedimiento de fabricación del azúcar. El intercambio iónico funciona adecuadamente al limpiar jugos de proceso, pero un tratamiento suele ser muy caro debido al costo de disposición de aguas dulces y de los reactivos empleados (del lavado). La vida de las resinas también es corta a causa de su absorción irreversible. Con azúcar de caña se puede producir una inversión con las pérdidas consiguientes.

En los casos en que se desea la inversión, el intercambio iónico ofrece un método bueno y controlable.

La cromatografía[16] en fase líquida se ha empleado en una planta comercial para separar sacarosa de melaza de remolacha, pero el proceso es demasiado nuevo para evaluar sus posibilidades comerciales.

NECESIDADES DE ENERGÍA. En la fabricación de azúcar casi no ocurren cambios químicos que requieren energía. La mayor parte de los pasos en los procedimientos de fabricación implican cambios físicos o también operaciones unitarias. Su consumo se traduce en energía para triturar, bombear y centrifugar, así como para calentar soluciones, evaporación y secado. En la parte inferior de los diagramas de flujo de azúcar de caña refinada y de azúcar de remolacha (Fig. 30.2 y 30.4) se presentan algunas cifras promedio para necesidades de energía. El mejoramiento continuo del equipo necesario para hacer que estas operaciones unitarias funciones en forma eficiente ha reducido gradualmente las necesidades de energía a las cantidades razonables presentadas, pero âun se puede hacer mucho.

Aunque el bagazo se emplea para combustible en muchos molinos de azúcar bruta, se está transformando en una materia prima cada vez más importante para fabricar papel y cartón; de aquí que se pueda emplear otro combustible. En todos los sitios donde se fabrica azúcar se ha hecho posible un uso doble del vapor que conduce a una economía (véase la Tabla 4.5) donde el vapor de alta presión que sale del calentador se conduce a través de una turbina para producir energía y el vapor sobrante se condensa para lograr calor pára la evaporación de jugos y jarabes. El agua condensada que resulta de ello se bombea nuevamente a los calentadores o se utiliza para fabricar jarabes. Para la refinación de azúcar de remolacha, la figura 30.4 indica 0.66 t de carbón para 1 t de azúcar refinada o 23.2 MJ por kilogramo de azúcar. Algunas plantas producen actualmente un kilogramo de azúcar de remolacha refinada con sólo 13.9 MJ o menos.

OTROS AZÚCARES. La lactosa o azúcar de la leche se obtiene a partir de desechos de leche desnatada. El sorbitol se fabrica mediante la hidrogenación de dextrosa bajo

[15]Michener et al., Ion Exchange in Beet Sugar Factories, *Ind. Eng. Chem.* **42** 643 (1950); Mandru, Ion Exchange in Beet Sugar Manufacture, *Ind. Eng. Chem.* **43** 615 (1951).

[16]Heikkila, Separating Sugars and Amino Acids with Chromatography, *Chem. Eng.* **90** (2) 30 (1983).

presión, empleando un catalizador de níquel o por reducción en una celda electrolítica. El *manitol*, preparado a partir de la hidrogenación de sacarosa para producir una mezcla sorbitol/manitol 3:1 difícil de separar, se emplea en la manufactura de tabletas y de condensadores electrolíticos. El *xilitol*, un alcohol de azúcar fabricado por la reducción de xilosa, se produce ahora a gran escala. Los diabéticos lo pueden asimilar sin el empleo de insulina, no es fermentable y no favorece la caries dental, por lo que se emplea en dulces dietéticos de alto costo, goma de mascar, dentífricos, etc. El *ácido glucónico*, resultado de una oxidación de glucosa por fermentación o por una oxidación electrolítica, forma sales de calcio y hierro muy útiles en el campo farmacéutico.

EDULCORANTES DE MAÍZ. Gran parte de los edulcorantes nutritivos se obtiene actualmente por conversión de almidón (principalmente de maíz) en jarabes de fructosa. Durante muchos años se ha practicado la conversión de almidón en glucosa al tratarla con ácidos o con la enzima α-amilasa, y los jarabes que se obtienen de esta forma son nutritivos pero no muy dulces. El descubrimiento de que las enzimas se podían inmovilizar sobre sustratos orgánicos, como dietil aminoetil celulosa o en algunos materiales cerámicos, hizo que el empleo de enzimas fuera económicamente posible, ya que una sola carga podía servir para un periodo relativamente largo (varios cientos de horas) y también para tratar una cantidad considerable de materiales antes de que deban sustituirse. El jarabe de glucosa fabricado a partir de almidón por medio de α-amilasa se puede tratar con una enzima inmovilizada diferente, la glucosa isomerasa (véase la Fig. 30.5), que puede convertir hasta 42% de glucosa en fructosa, que tiene 1.3 veces el poder endulzante de la sacarosa. Este jarabe se puede emplear directamente como un jarabe endulzante prácticamente equivalente al jarabe de sacarosa, o se puede fabricar un 55% de fructosa al separarla y recircular el jarabe sobre la enzima. Este material se puede secar, pero no es muy deseable su empleo doméstico ya que la forma sólida es higroscópica. En 1980, 42% del jarabe se vendió a 64 centavos de dólar por kilogramo, 55% a 75 centavos por kilogramo y el azúcar refinada a 81 centavos por kilogramo, en cantidades a granel comparables.

Se puede emplear otro procedimiento para obtener fructosa de 95 a 100%. Consiste en pasar la solución de glucosa sobre una cama de glucosa-2-oxidasa inmovilizada, que oxida la glucosa a glucosona, que a su vez se puede hidrogenar para formar fructosa.[17]

[17]Basta, Immobilization Routes, They're Not Standing Still, *Chem. Eng.* **89** (17) 55 (1982).

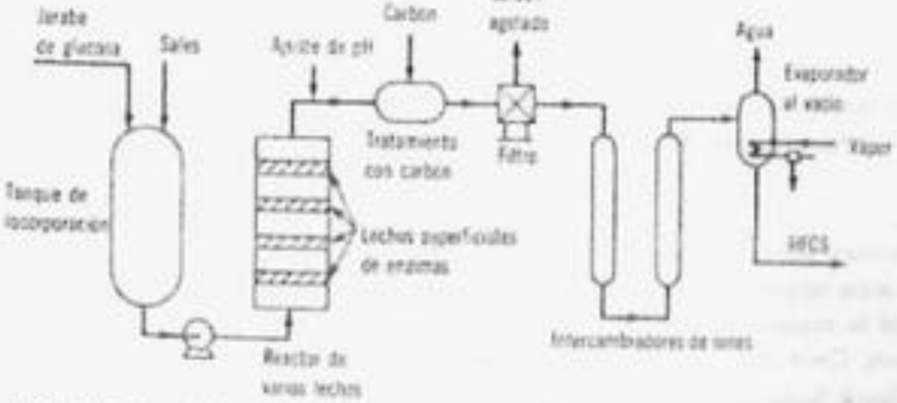
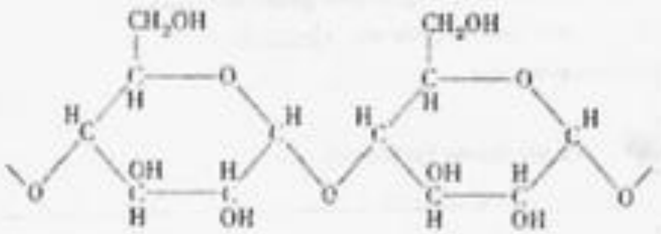


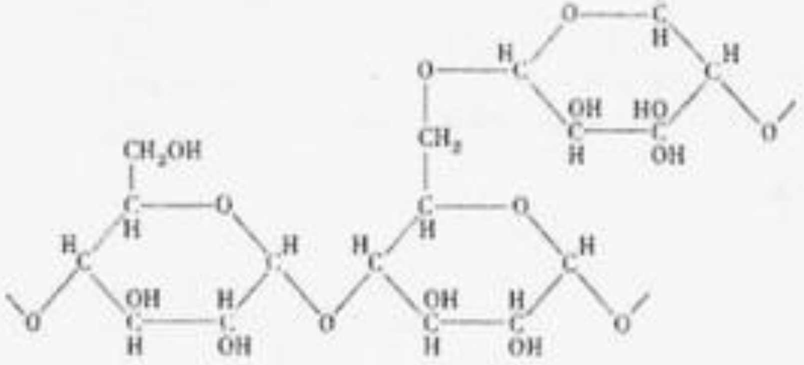
Fig. 30.5. Jarabe de fructosa a partir de jarabe de glucosa.

ALMIDONES Y PRODUCTOS RELACIONADOS

El almidón consiste en una cadena de unidades de *D*-glucopiranosil y tiene la fórmula general $(C_6H_{10}O_5)_n$ donde *n* puede ser desde 250 a más de 1000. Lo constituyen dos componentes principales, una forma en cadena ramificada: amilopectina (75 a 80% en almidones comunes), y una forma lineal: amilosa. El almidón es una de las sustancias más comunes que se



Amilosa: segmento de una cadena lineal



Amilopectina: segmento de una cadena ramificada

encuentran en la naturaleza y es el constituyente básico principal de una dieta normal. Sus aplicaciones industriales[18] son muchas y se emplea en más de 300 industrias modernas, que incluyen la fabricación de productos textiles, papel, adhesivos, insecticidas, pinturas, jabones, explosivos y algunos derivados como dextrina, nitroalmidón y azúcar de maíz. Recientemente se han producido algunos derivados como adhesivos resistentes al calor, ésteres comparables con ésteres de celulosa, ácidos carboxílicos a partir de la oxidación de la dextrosa y agentes humectantes.

HISTORIA.[19] Es bien conocido el hecho de que los antiguos empleaban el almidón para fabricar papel (como adhesivo y endurecedor) hacia el año 3500 a. de C. Los egipcios de entonces unían papiro de esta manera. Entre los años 700 y 1 300 d. de C.,

[18]La Corn Industries Research Foundation, Inc., 1001 Connecticut Ave., Washington D.C., publica una serie importante de folletos en relación con las industrias de molienda húmeda del maíz, que se mantienen actualizados. Algunos títulos son *Corn in Industry, Corn Starch, Corn Gluten, Corn Act., Corn Syrups and Sugars.*

[19]Knight, *The Starch Industry*, Pergamon, Oxford, 1969.

gran cantidad de papel se cubrían con mucho almidón, pero se abandonó esta prá ca hacia el final del siglo XIV y no resurgió sino hasta la era moderna. El empleo de midón en fibras textiles comenzó durante la Edad Media, cuando era común co agente endurecedor. En 1744 los ingleses lo emplearon en apresto y trama y dimbre. Su demanda en el campo textil dio lugar pronto a la introducción del al dón de papa como complemento del almidón de trigo que se utilizó solamente en época. En 1811 los descubrimientos de Kirchhoff con respecto a la glucosa y al adel zamiento de almidones por medio de enzimas, dio gran ímpetu a la fabricación maíz por medio de los campos de aplicación creados. El empleo de almidón tosta (dextrinas) no comenzó sino hasta 1821, y su utilidad se descubrió como resultado un incendio en una fábrica de productos textiles en Dublin, Irlanda. Sin embargo, había sido preparado por LeGrange en 1804. El primer almidón producido en Estad Unidos fue el almidón de papa blanca, en Antrim, N.H., en 1831. En 1842 Kingsf comenzó la producción de almidón de maíz, que se volvió cada vez más popular, ha que en 1885 alcanzó la posición de almidón textil principal en este campo. En este p riodo la manufactura de dextrinas (almidones tostados) comenzó también en Estad Unidos.

USOS Y ECONOMÍA. En 1981 se produjeron en Estados Unidos 6.7×10^9 kg de alm dón para todos los propósitos, incluyendo conversión en jarabe y azúcar; 98% de total fue almidón de maíz. Las importaciones comprenden principalmente almidor de tapioca, sagú y arrurruz, y las exportaciones son principalmente de almidón maíz. El empleo único mayor para elmidón de maíz es como alimento, y se consur 25% de esta forma; el restante 75% es para uso industrial. La industria del papel uti za almidón de maíz como aditivo y como apresto. También emplean mucho almid las industrias textiles, de lavandería, de fundición, de flotación de aire, de perforaci de pozos de petróleo y de adhesivos (Cap. 25). El almidón de papa blanca se pue emplear para casi todos los usos descritos para almidón de maíz; tiene un contenido ácido fosfórico más deseable pero es más costoso.

Los almidones de trigo, arroz, arrurruz y casava (tapioca) también tienen aplic ciones semejantes al almidón de maíz. El almidón de arroz se emplea especialmen para lavandería; el de tapioca es muy común como alimento. Además de los almid nes se pueden hacer muchos productos de reacción a partir de ello, como los siguie tes: dextrina, que se puede encontrar en más de 100 tipos y mezclas diferentes que va desde un blanco puro hasta un amarillo claro, para fabricar gran cantidad de pasta gomas y adhesivos. Los jarabes de maíz son producto de la hidrólisis del almidón maíz, y contienen dextrosa, maltosa, sacáridos mayores y agua. Alrededor del 95% emplea para alimentos y varios tipos se pueden encontrar en el comercio: jarabes con vencionales, principalmente de dextrosa, hechos por medio de hidrólisis ácida o enz mática; sólidos de jarabe y dextrosa cristalina que se preparan por medio del secad del jarabe convencional, y tres jarabes de diferente calidad de maíz con alto contenid de fructosa que se fabrica por conversión con una enzima especial y que contiene 42%, 55% y 90% de fructosa cada uno. También son importantes las aplicaciones co merciales y no alimenticias, como las industrias textil, de curtido, adhesivas, farma céuticas, de papel y de tabaco. El azúcar de maíz o dextrosa es el que se encuentra e la sangre y es la principal fuente de energía alimenticia. Sus diferentes usos aliment

ellos dependen de su baja velocidad de cristalización, menor dulzura y diferente formación de cristales. También se emplea en la cocina y tiene empleos adicionales en alimentos conservados, bebidas suaves, dulces y helados. En medicina se emplea para la alimentación de niños pequeños y para recetas de jarabes. Industrialmente es un constituyente importante del baño del hulado del rayón, encurtido de cuero, acondicionamiento de tabaco y fermentación. Algunos subproductos importantes de la industria del almidón son el gluten de maíz y aceite. Casi todo el gluten se emplea como alimento, pero un gluten especialmente preparado, muy alto en proteína, se emplea como materia prima para la manufactura de plásticos y lacas. Una infusión concentrada se consume en el crecimiento de penicilina y estreptomicina (Cap. 40), así como el inositol o hexahidroxiciclohexano, una sustancia derivada del azúcar que es miembro del complejo vitamínico B.

FABRICACIÓN DE ALMIDÓN, DEXTRINA Y DEXTROSA A PARTIR DE MAÍZ. La refinación de maíz húmedo es una industria muy grande, que procesa más de 12.8×10^9 kg de maíz por año. En cuanto a su estructura química, el núcleo de maíz consta de 11 a 20% de agua, con los siguientes constituyentes promedio, expresados en porcentaje.[20]

Humedad	Aceite
Almidón	Fibra
Proteínas	Azúcares
Pentosanas	Ceniza

[20]Corn Industries Research Foundation, op. cit., 1958.

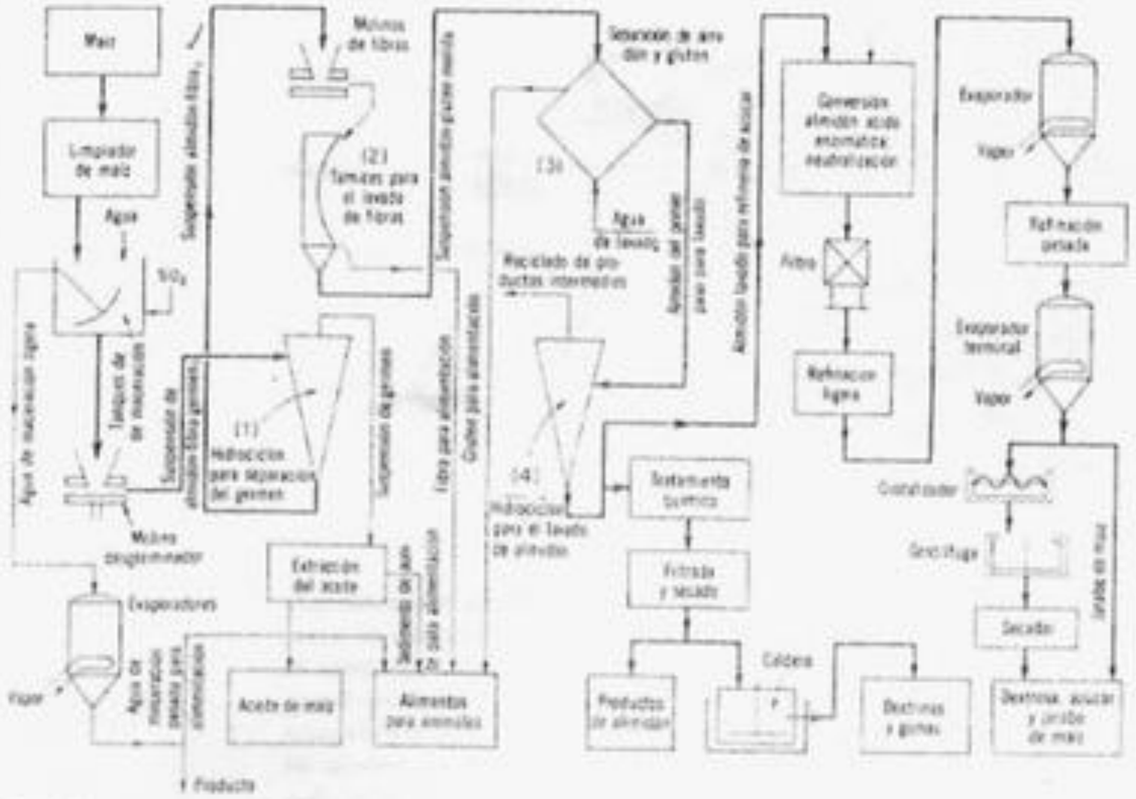


Fig. 30.6. Diagrama de flujo que muestra la obtención de productos de maíz. *(Corn Products Refining Corp. and Dorr Oliver.)*

Según esta tabla, 100 kg de maíz producen 51.3 kg de almidón, 39.2 kg de subproductos (gluten, salvado de maíz aceite de germen, infusión), y 2.8 kg de aceite de maíz.

El proceso de refinación emplea una molienda húmeda en un medio de ácido sulfuroso diluido, empleando maíz descascarado como materia prima,[21] como se muestra en la figura 30.6. El proceso es como sigue:

La primera operación consiste en limpiar el maíz por medio de mallas, aire comprimido y electroimanes. El maíz limpio se humedece (macera) durante 2 días en un baño de agua caliente recirculante (46 a 52°C) que contienen de 0.10 a 0.30% de dióxido de azufre para prevenir la fermentación durante el periodo de maceración. Para esta operación se emplean alambiques de madera ceñidos o de acero inoxidable (con capacidad para 8 200 kg de maíz), que ablanda el gluten y afloja las cáscaras. El agua de maceración disuelve sales, carbohidratos solubles y proteínas.

Los núcleos limpios y ablandados se desgerminan entre dos placas de acero tachonadas, una rotatoria y otra estacionaria, que rasgan los núcleos y separan los gérmenes de maíz sin triturarlos, que a su vez se separan en una fase líquida de sus recubiertas en

[21]Forbath, Process Maze Yields Maize Products, *Chem. Eng.* **68** (5) 90 (1961) (flowchart); Wet Milling of Corn, *Chem. Eng.* **69** (16) 117 (1962).

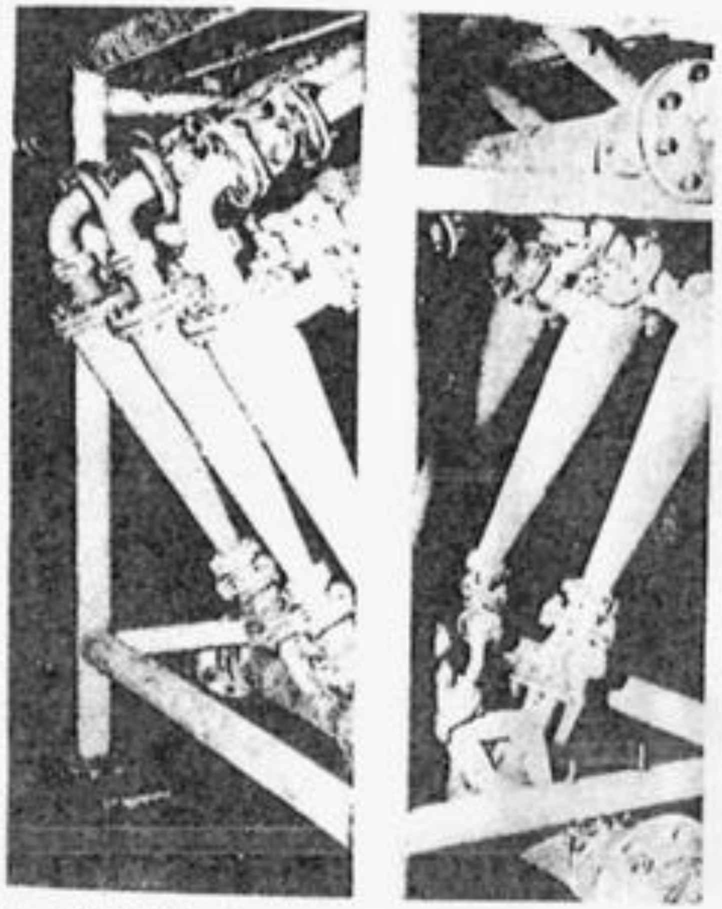


Fig. 30.7. Hidrociclones para separar germen, de 15.2 cm de diámetro. Los seis hidrociclones mostrados operan en paralelo con el germen ligero en los sobreflujos centrales. *(Dorr-Oliver.)*

los *separadores de germen*, que son tanques grandes de agitación. Ahora son más eficientes los hidrociclones en forma de cono[22] (Fig. 30.7) que emplean una separación por gravedad continua del germen, por medio de la acción centrífuga provocada por una suspensión de almidón y germen, inyectada en forma tangencial, que separa al germen que es más ligero en el rebosamiento (parte central arriba). Esto produce un proceso más limpio y exacto con una inversión menor de capital. El germen se sujeta a una extracción de aceite, como se describe en el capítulo 28, por medio de expulsores o extracción con disolventes.

El resto del núcleo de maíz contiene almidón, gluten y fibra celulósica. Se muele con humedad en molinos de fibra de impacto y se pasan a través de tamices estacionarios de alta capacidad[23] llamados tamices curvos, que se muestran en la figura 30.8. En los tamices curvos, el almidón y el gluten se lavan a contracorriente con agua del proceso para eliminar la fibra que se pudiera encontrar, que fue separada mecánicamente en la operación de molido de la fibra.

Para separar el almidón, que es más pesado, del gluten, ya no se emplean las tablas de gravedad del almidón, sino que esta separación se efectúa ahora en centrífugas de descarga con toberas a presión (Fig. 30.9) y la purificación se realiza al bombear el

[22]Dorr-Oliver, Hydrocyclones, *Chem. Eng.* 71 (1) 48 (1964).

[23]Elsken and Ehenger, Stationary Screens, *Chem. Eng. Prog.* **59** (1) 76 (1963).

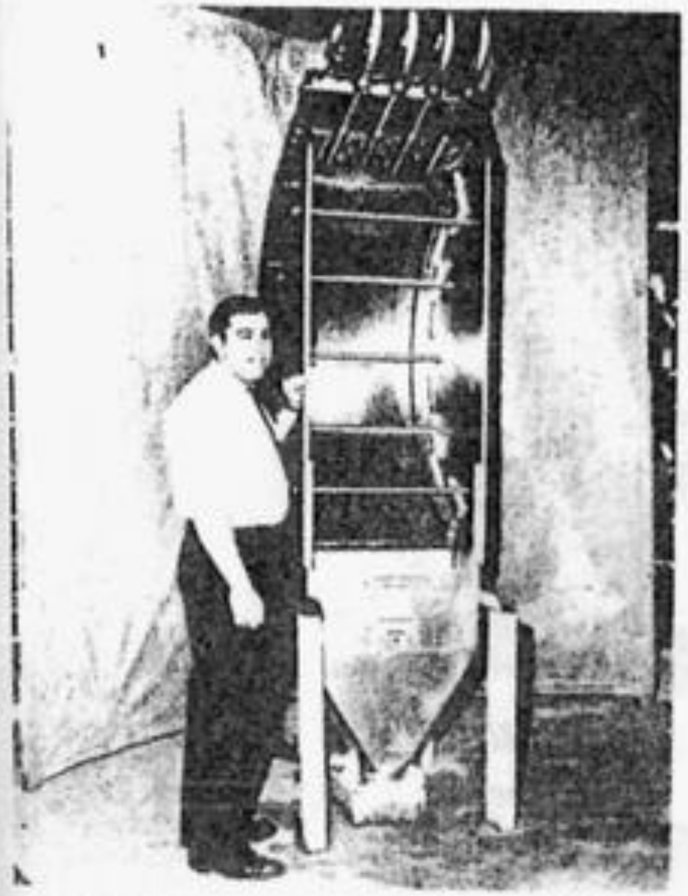


Fig. 30.8. Tamiz curvo para el lavado de fibras de 120°. Tamices estacionarios de 120° de arco. (*Dorr-Oliver*.)

almidón a través de hidrociclones de lavado de almidón[24] (Fig. 30.10 y 30.11) del cual las fracciones de tamaño medio se regresan a la centrífuga para su reciclado. Estas centrífugas aumentan la fuerza de gravedad, necesitan menor espacio y son más limpias ya que están completamente cerradas. El gluten, como se muestra en la figura 30.6, se dirige para mezclarse con sedimento de aceite y fibra para alimento animal. Parte del gluten se deshidrata parcialmente y se vende como adhesivo o como extracto de alcohol para producir zeína.

El almidón purificado mecánicamente se vende y seca o se "cocina" para convertirlo por medio de calor en dextrinas solubles y gomas.

Más del 70% del almidón de maíz producido por molienda húmeda se emplea en la fabricación de edulcorantes de maíz. Una pequeña cantidad del jarabe formado se convierte en dextrosa cristalina empleando cristalizadores parecidos al que se presenta en la figura 30.12.

[24]James, *Industrial Starches*, Noyes, Park Ridge, N.J., 1974; Bradley *The Hydroclone*, Pergamon, Oxford, 1965.

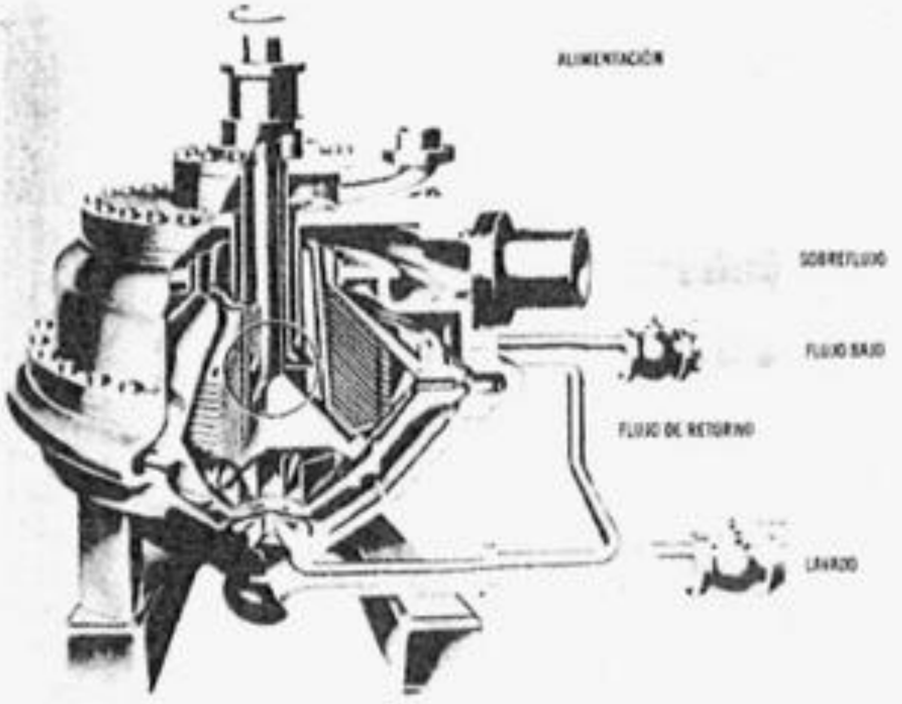


Fig. 30.9. Separación de gluten (sobreflujo) por una centrífuga Merco con recipiente de tobera a presión, de disco. La suspensión entra por el cilindro de acceso del centro, al fondo del cual el impulsor lanza la pasta a la porción más externa de la pila de discos. Aquí la fuerza centrífuga manda al almidón más pesado hacia la periferia del rotor y, como resultado, las partículas de almidón se depositan en la parte inferior de los discos individuales y se deslizan hacia abajo al área más externa del recipiente, donde la pasta de almidón concentrado se descarga a través de las toberas (en la periferia) y hacia el flujo inferior. Una centrífuga Merco semejante se emplea para adelgazar la fracción separada gluten-agua.

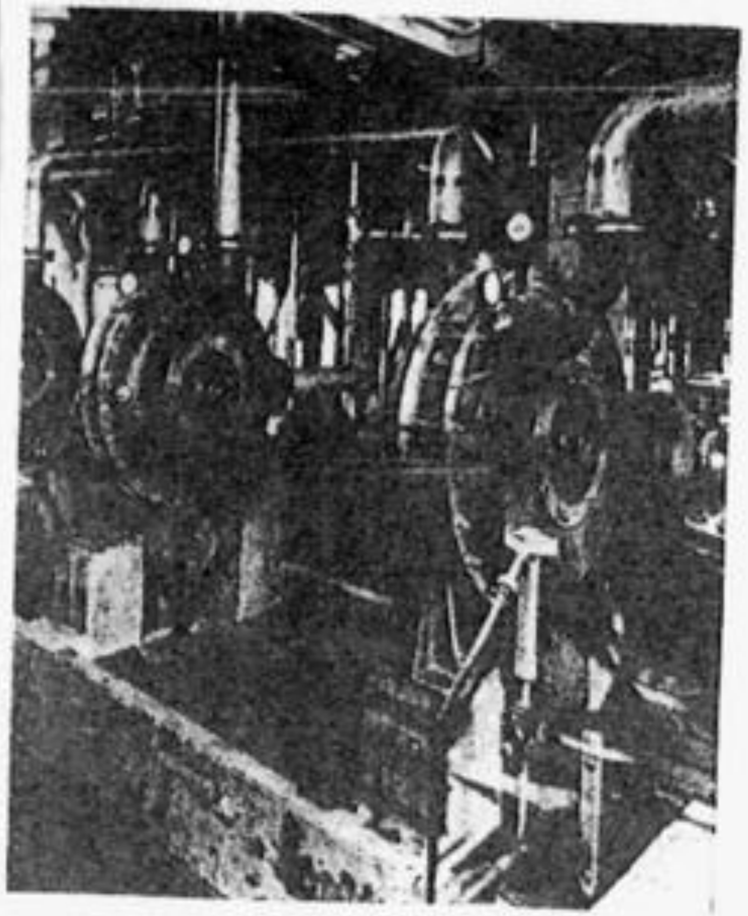


Fig. 30.10. Purificación de almidón por medio de la gravedad acentuada por lavados centrífugos en hidrociclones múltiples. Estos hidrociclones son muy diferentes a los de la figura 30.7, ya que son de sólo 10 mm de diámetro y están hechos de nylon, y hay hasta 480 en una estructura individual que opera en paralelo. Al emplear una serie de nueve de estos hidrociclones múltiples, tanto las proteínas insolubles (gluten) como las solubles se eliminan de la pasta de almidón. (*Dorr-Oliver.*)

Si se va a fabricar *almidón comercial*, el almidón se separa de la suspensión con un filtro de descarga en cuerda rotatorio al vacío. El sedimento se rompe y seca por tostación relámpago o en un secador de túnel continuo a contracorriente del aire. El almidón entra con su contenido de humedad 44% y sale con 10 a 14%. Esta forma se vende como *almidón perla*. El almidón en polvo es en realidad almidón perla molido y tamizado. El *almidón en terrones* se fabrica a partir de almidón en polvo con un porcentaje de humedad ligeramente mayor. Los *almidones gelatinizados* se obtienen al precocer el almidón. Para obtener *almidón espeso a la ebullición*, se emplea una conversión alcalina; para un *almidón delgado a la ebullición*, sólo se requiere una conversión ligeramente ácida. El almidón oxidado, llamado también *almidón dialdehído*, se fabrica al tratar almidón con hipoclorito o ácido peryódico producido electrolíticamente. Algunos almidones especiales para la alimentación, conocidos como *almidones de enlace cruzado*, se producen al tratarlos con $POCl_3$, epiclorohidrina o metafosfato de sodio. Los *ésteres de almidón*, como el *acetato de almidón* y los ésteres fabricados con óxido de etileno o propileno, tienen un empleo considerable en aprestos textiles.

Otro producto que resulta de la refinación del maíz es la *dextrina* o almidón tostado. El almidón no es soluble en agua pero su derivado, la dextrina, se disuelve fácilmente para emplearse en varios adhesivos comerciales, pastas y gomas. La conversión se lleva a cabo en tanques enchaquetados redondos equipados con paletas raspadoras y abiertos en la parte superior. La paleta raspadora evita que se pegue durante el periodo de calentamiento, que puede durar desde 2 h para algunas dextrinas blancas hasta 15 h para ciertas gomas. La temperatura influye también en el tipo de dextrina que se prepara.

El rendimiento promedio de azúcar de una hectárea de caña es de 13 400 kg. Una hectárea de remolacha suele producir uno 8 400 kg de azúcar. El maíz actual produce alrededor de 13 600 kg de grano por hectárea, que producirán 9 700 kg de almidón que se pueden convertir en 10 100 kg de glucosa. Ya que la caña necesita unos 18 meses para producir y el maíz sólo la mitad de ese tiempo, es evidente que si se pueden obtener edulcorantes aceptables partiendo del almidón de maíz, los rendimientos por hectárea-año serán

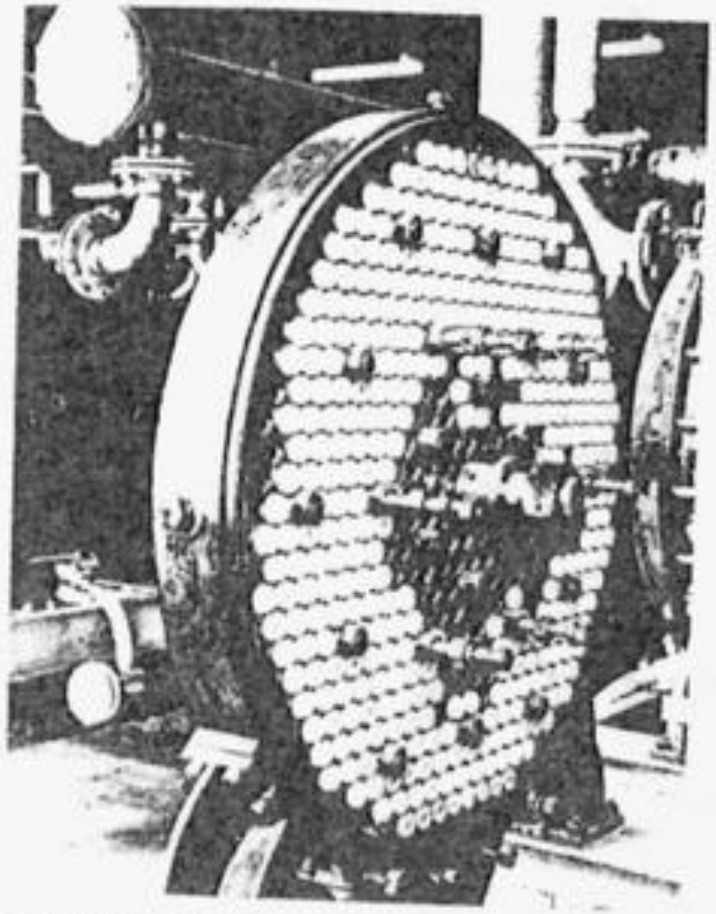


Fig. 30.11. Los hidrociclones múltiples se muestran con una estructura abierta, con las pequeñas, estacionarias y relativamente cortas centrífugas que son alimentadas a través de un lado de la estructura (no visible en la figura). Los 480 hidrociclones se alimentan en forma tangencial e individualmente con el sobreflujo o gluten más ligero, que se descarga de una estructura, y el flujo bajo, o almidón pesado, que se descarga de la otra estructura. (*Dorr-Oliver.*)

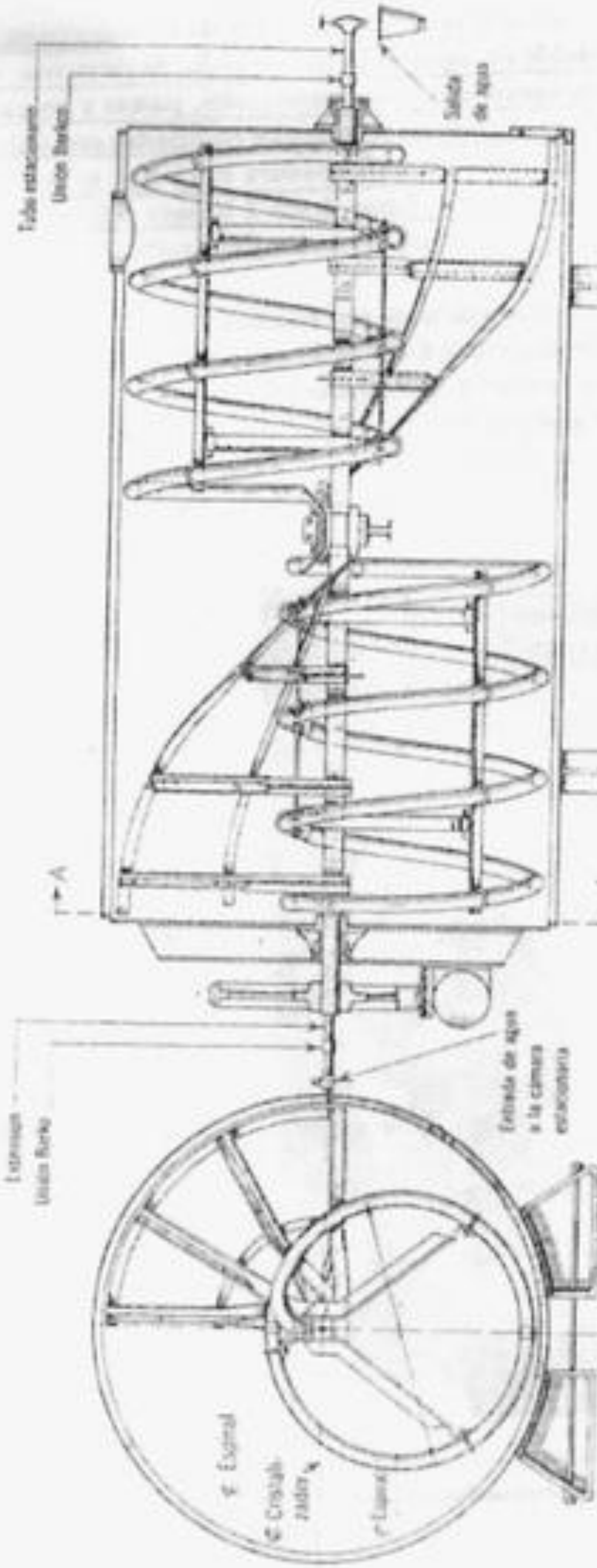


Fig. 30.12. Cristalizador de espiral excéntrico. Este enfriamiento con agitación mejora la transferencia de calor al mismo tiempo que mantiene la uniformidad en el descenso de la temperatura. La velocidad de rotación es de $\frac{1}{4}$ de rpm. El tiempo de cristalización es de unas 100 h para dextrosa. Se pasa agua a través de la espiral para su enfriamiento. (*Kilby Manufacturing Co.*)

mucho mayores y los costos, en consecuencia, menores que los de la caña, aun si el valor del aceite de maíz, proteína y ensilados se ignoran. Esta situación económica favorable ha conducido a que se convierte más del 70% del almidón de maíz producido en edulcorantes para uso alimenticio.[25]

Otros productos y subproductos del procesamiento del almidón son importantes comercialmente. Muchos adhesivos a base de almidón se han vuelto importantes.[26] Existen mezclas de polímeros de almidón que emplean poliacrilonitrilo como agente para producir los enlaces cruzados, que son superabsorbentes, capaces de absorber hasta 1 500 veces su peso en agua.[27] El caramelo común se fabrica a partir de una modificación del almidón. El licor de maceración ha demostrado ser un medio de cultivo muy bueno para varios microorganismos. Los subproductos, como el gluten de la manufactura de almidón de trigo, se emplean como alimento para ganado y al hidrolizarse dan una *proteína vegetal hidrolizada*, un agente saborizante que contiene realzadores del sabor, ácido glutámico y glutamato monosódico. El *gasohol* se fabrica en gran cantidad en plantas de molino húmedo. En 1983, esas plantas planearon producir 1.55×10^9 L de etanol en Estados Unidos, cantidad no despreciable de combustible para motores. También Brasil ha tenido un programa muy ambicioso para producir alcohol a partir de azúcar de caña.

ALMIDONES DIVERSOS

Amilosa. La amilosa existe en el almidón de maíz en proporción de 27%; el 73% restante es amilopectina. La amilosa es una cadena lineal de unidades de dextrosa y se asemeja a la celulosa, a la que puede sustituir en muchos usos, como en películas, adhesivos y papel. El maíz ceroso consiste en su totalidad en amilosa y se está cultivando cada vez más. Sin embargo, existen varios procesos[28] para separar los dos almidones (Staley, Corn Products, etc.). Uno de ellos calienta la pasta de almidón de maíz a presión para evitar su ebullición, y los almidones mezclados se disuelven; con un enfriamiento suave a unos 49°C los cristales de amilosa se forman y se recuperan, y queda la amilopectina para precipitarse después de otro enfriamiento.

Almidón de papa blanca.[29] Las papas blancas contienen de 10 a 30% de almidón. Después de entrar en la fábrica, las papas se lavan y desintegran hasta obtenerse una pulpa acuosa, empleando un molino de martillos. La pulpa se trata con dióxido

[25] Starch as a Source of Sweeteners, *Die Starke* November 7, 1973, p. 1; Wieland, *Enzymes in Food Processing and Products*, Noyes, Park Ridge, N.J., 1972; Rosenzweig, A Sweet Future Buoys High-Fructose Corn Syrup, *Chem. Eng.* **83** (20) 54 (1976); Vulleumier, Corn Sweeteners Outlook, *Sugar J.* **43** (8) 15 (1981).

[26] Ziegler and Adams, *Survey of the Literature on Starch Adhesives*, Washington State University, Pullman, Wash., 1970.

[27] Worthy, Super-Slurper Gaining Commercial Application, *Chem. Eng. News* **57** (45) 23 (1979); Superabsorbents Seek Markets That Are Super, *Chem. Week* **125** (3) 40 (1979).

[28] Staley, Starch Carbohydrates, *Chem. Eng.* **68** (5) 80 (1961).

[29] Knight, op. cit., p. 58.

de azufre gaseoso, en una relación 0.5 kg por kilogramo de almidón, y se conduce a una centrífuga horizontal continua con un recipiente cónico imperforado y un removedor de almidón de tipo de listón espiral continuo. La mezcla de proteína-agua se separa en almidón, celulosa y cáscaras y estas tres últimas sustancias se resuspenden en agua. La suspensión se tamiza y la pulpa que se obtiene de los tamices se muele y tamiza nuevamente. El licor que sale del segundo tamizado se pasa otra vez a través de una centrífuga, se suspende en agua y se envía a instrumentos de separación. A partir de este punto las operaciones son similares a las empleadas para la fabricación de almidón de maíz (Fig. 30.6). Se emplean también otros dos procesos. En el proceso de desmenuzado, que es similar al proceso de Martin, la masa formada se dispersa en agua y el gluten disperso se colecta en un tamiz. Utilizando álcalis en un proceso similar se dispersa el gluten de tal forma que el almidón se deposita en una manera estable.

Almidón de arroz. Se obtiene del "arroz de carga" que aún presenta la cutícula exterior café unida, o a partir de granos blancos rotos rechazados como alimento. El arroz se macera durante 24 h con una solución de sosa cáustica diluida (de gravedad específica 1.005) en tanques con fondos falsos perforados. Al final de este periodo se descarta el licor, se lava el arroz, se agrega nuevo licor y se continúa la maceración durante 36 a 48 h. Los granos ablandados obtenidos se muelen con una solución cáustica hasta obtener una gravedad específica de 1.24, y la mezcla se centrifuga. Los sólidos obtenidos comprenden todo tipo de material fibroso, almidón y gluten. Éstos se resuspenden, se añade una pequeña cantidad de formaldehído para inhibir la fermentación y se centrifugan nuevemente para después lavarse. En este punto se puede agregar un agente blanqueador o azulador. El licor se tamiza, se ajusta a una gravedad específica de 1.21 y se conduce a centrífugas de disco. El almidón resultante se seca durante 2 días entre 50 y 60°C.

Almidón de cassava (tapioca). Este almidón se obtiene de las raíces y tubérculos de la mandioca o de la yuca. Estos productos se obtienen principalmente de Tailandia y Brasil, y contienen en promedio de 20 a 30% de almidón. En general, se hace una pulpa con las raíces y se lava en tamices para obtener almidón. Las operaciones de separación y purificación son semejantes a las descritas para almidón de papa.

Almidón sagú. Se obtiene de la médula de la palma sagú, y también del ñame o batata de las Indias Orientales y Borneo. El almidón sagú perla se fabrica al secar el almidón para formar una masa plástica, que luego se fuerza a través de tamices y se seca al aire.

Otras fuentes de almidón. Las papas dulces, el sorgo, el sorgo ceroso y el maíz ceroso son asimismos fuentes importantes de almidón, que también se extrae por métodos bastantes similares a los descritos en este texto.

REFERENCIAS SELECTAS

Atrington, L. J.: *Beet Sugar in the West*, Univ. of Washington Press, Seattle, Wash., 1966.
Colbert, A. C.: *Sugar Esters*, Noyes, Park Ridge, N.J., 1974.

Honig, P.: *Principles of Sugar Technology*, 3 vols., Elsevier, New York, 1962.
James, R. W.: *Industrial Starches*, Noyes, Park Ridge, N.J., 1974.
Johnson, J. C.: *Immobilized Enzymes, Preparation and Engineering*, Noyes, Park Rid
Johnson, J. C.: *Specialized Sugars for the Food Industry*, Noyes, Park Ridge, N.J., 197
Knight, J. W.: *The Starch Industry*, Pergamon, Oxford, 1969.
Lachmann, : *Starches and Corn Syrups*, Noyes, Park Ridge, N.J., 1970.
Murry, C. R. and J. E. Holt: *The Mechanics of Crushing Sugar Cane*, Elsevier, New
Panacost, H. M. and W. R. Junk: *Handbook of Sugars*, 2d ed., Avi, Westport, Conn., 1
Schalit, M.: *Guide to the Literature of the Sugar Industry*, Elsevier, New York, 1970.
Vukov, K.: *Physics and Chemistry of Sugar-Beet in Sugar Manufacture*, Elsevier, Ne
Whistler, R. L., et al. (eds.): *Methods in Carbohydrate Chemistry*, 5 vols., Academic, 1964.

FACULTAD ... QUIMICAS
... UNIVERSITARIA

Capítulo 31

Fermentación industrial

HISTORIA. Aun cuando la fermentación de frutas para producir alcohol era conocida por los hombres primitivos, y la elaboración de algunas bebidas a partir de frutas y granos tiene siglos de establecida, el uso generalizado de este procedimiento sólo ha sido reconocido durante los últimos cien años. Ahora los científicos dirigen los procesos vitales de las levaduras, bacterias y mohos para producir sustancias químicas. La fermentación industrial se define actualmente como cualquier proceso microbiano, controlado por el hombre, que proporcione productos útiles.

La base de la comprensión científica de la fermentación, en realidad de las actividades de todos los microorganismos, radica en el genio de un hombre, Luis Pasteur.[1] Él demostró que la fermentación es causada directamente por los procesos vitales de minúsculos organismos. Entendiendo cómo funcionan estos microorganismos y reconociendo que, por ejemplo, distintas variedades de levaduras actúan en forma diferente y que el medio ambiente tiene efectos fundamentales aun sobre una especie determinada, los procesos de fermentación se pueden controlar de manera científicamente exacta.

Los microorganismos, o sean, las bacterias, levaduras y mohos, se alimentan de materias orgánicas. Al fabricante le interesa esta alimentación, porque suministrándoles los nutrientes energéticos necesarios, con otros esenciales, estos organismos microvegetativos no sólo crecerán y se multiplicarán, sino que también transformarán los alimentos en otras sustancias químicas.

Las levaduras y las bacterias son unicelulares, de muy pequeñas dimensiones. Las levaduras tienen forma de óvalos irregulares con diámetro de aproximadamente 0.004 a 0.010 mm. Las bacterias son más diminutas, generalmente menores de 0.007 mm en su dimensión más larga, y de formas más diversas. Muchos de ellos son bacilos con forma de bastón. Las levaduras se multiplican por gemación y las bacterias mediante división binaria. Los mohos son filamentos multicelulares y se reproducen por crecimiento vegetativo del filamento. La esporulación constituye el siguiente ciclo, y sucede lo mismo con muchas bacterias. El ciclo de reproducción vegetativa de las bacterias y levaduras es de unos cuantos minutos. Debido a esto, se multiplican con gran rapidez.

La producción de ácido láctico en 1880 es el principio del empleo de fermentación industrial para producir una sustancia útil, distinta del alcohol. Durante la primera Guerra Mundial, Chaim Weismann desarrolló un proceso de fermentación para obte-

[1]Current Developments in Fermentation, *Chem. Eng.* **81** (26) 98 (1974); **ECT**, 3d ed., vol. 9, 1980, pp. 861–880.

ner acetona y *n*-butanol a partir del maíz. La acetona era necesaria para producir cordita, explosivo empleado para fabricar municiones y sin este proceso de fermentación Gran Bretaña hibiera sufrido una seria escasez de municiones. Los ácidos cítrico y glucónico se fabricaron con buen resultado entre 1920 y 1940, pero luego la incipiente industria petroquímica volvió incosteables la mayor parte de los procesos de fermentación. Durante la segunda Guerra Mundial, el descubrimiento de los antibióticos, como la penicilina, preparó el escenario para los grandes avances tecnológicos en el control de los procesos microbiológicos que se emplean usualmente en la actualidad.

USOS Y ECONOMÍA. Muchos procesos de fermentación compiten directamente contra métodos de síntesis química. El alcohol, la acetona, el alcohol butílico y el ácido acético producidos por fermentación se fabrican ahora generalmente por métodos de síntesis química. Casi todos los antibióticos se obtienen mediante procesos de fermentación. El Dextrán es otro producto obtenido por fermentación. La producción microbiológica de vitaminas es ahora económicamente importante. Los antibióticos, las hormonas y las vitaminas se presentan en el capítulo 40 con varios diagramas de flujo. En la tabla 31.1 se mencionan algunos de los productos logrados por fermentación. La enzima isomerasa de glucosa produce jarabe de alto contenido de fructosa a partir del maíz, y las proteasas producidas de enzimas de mohos se utilizan para coagular las proteínas de la leche para obtener quesos.

La fermentación en condiciones controladas produce conversiones químicas.[2] Algunos de los más importantes procesos son: *oxidación*; p. ej., el alcohol proporciona ácido acético, el ácido cítrico de la sacarosa, y la dextrosa se convierte en ácido glucónico; *reducción*: p. ej., la reducción de los aldehídos para obtener alcoholes (el acetaldehído a etanol), y el azufre dará ácido sulfhídrico; *hidrólisis*; p. ej., el almidón a glucosa, y la sacarosa a glucosa y fructosa y luego a etanol; y finalmente la *esterificación*, p. ej., el fosfato de hexosa a partir de la hexosa y el ácido fosfórico. De hecho, ciertas conversiones químicas pueden realizarse con más eficiencia por fermentación que por medio de reacciones químicas.

Los microorganismos causan muchas reacciónes químicas muy complejas y por tanto es difícil clasificarlas; por eso se ha desarrollado el concepto de la fermentación como una conversión química. De acuerdo con Silcox y Lee,[3] los cinco requisitos básicos de un buen proceso de fermentación son:

1. Un microorganismo que proporciona un producto final deseable. Este organismo debe propagarse fácilmente y mantener su uniformidad biológica para obtener rendimientos pronosticables.
2. Materias primas económicas para el sustrato, p. ej., almidón o algún azúcar.
3. Rendimientos aceptables.
4. Fermentación rápida.
5. Un producto fácil de recuperar y purificar.

[2] Wailen, Stodola, and Jackson, *Type Reactions in Fermentation Chemistry*, Dept. of Agriculture, Agricultural Research, 1959 (cientos de reacciones clasificadas en 14 tipos).
[3] Silcox and Lee, Fermentation, *Ind. Eng. Chem.* 40 1602 (1948).

Tabla 31.1 Estudio de algunas fermentaciones y cultivos importantes

Alimentos	Usos industriales	Farmacéuticos (antibióticos)
Aceitunas (B)	Aceite fusel	Anfotericina
Café (M)	Acetona	Bacitracina
Cerveza (L)	Ácido acético	Bleomicina
Cocoa (B y L)	Ácido aspártico	Candecidina
Chucrut (B)	Ácido 2-cetoglucónico	Capreomicina
Encurtidos (B y L)	Ácido 5-cetoglucónico	Cefalosporina C
MSG (B)	Ácido cítrico	Cicloheximida
Pan (L)	Ácido fumárico	Cicloserina
Proteína unicelular	Ácido gálico	Cloramfenicol
(L, B o M)	Ácido glucónico	Clorotetraciclina
Queso (M o B)	Ácido itacónico	Colistin
Té	Ácido láctico	Dactinomicina
Vinagre	Ácido succínico	Doxorubicina
Vino	Ácido sulfúrico	Eritromicina
Whisky	Ácido tartánico	Expectinomicina
	Alcohol etílico	Estreptomicina
Vitaminas	Aminoácidos	Gentamicina
Ergosterol (L, M)	2,3 Butonediol	Griseofulvina
Giberelinas (B)	*n*-Butanol	Kanamicina
Risoflavinas (B, L)	Dextrán	Lincomicina
Vitamina A (B)	Dihidroxiacetona	Mitomicina C
Vitamina B_2 (L)	Dióxido de carbono	Mitramicina
Vitamina B_{12}		
(B, M)	Glicerina	Neomicina
Amilasas	Isoleucina	Nistatina
Celulosa	Levadura	Novomicina
Dextranasa	Lisina	Oleandromicina
Invertasa	Proteína monocelular	Oxitetraciclina
Isomerasa	Xantano	Paramomicina
Lactasa		Penicilinas
Maltasa		Polimixina
Pectinasa		Rigamicina
Proteasa		Tetraciclina
		Vancomicina

L, Levadura; B, Bacteria; M, Moho

Según Lee, hay que acentuar ciertos factores relacionados con el concepto de la fermentación como conversión química o proceso unitario, tales como los microorganismos, el equipo y la fermentación misma. Algunos factores básicos de la fermentación son el pH, la temperatura, la aereación-agitación, la fermentación con cultivo puro y la uniformidad del rendimiento.[4] Deben emplearse microorganismos que prosperen con modificaciones relativamente sencillas y manejables del medio ambiente.

Para entender y manejar correctamente los microorganismos hay que precisar la diferencia entre la fase inicial de crecimiento de una especie seleccionada del organismo hasta tener la cantidad suficiente y el proceso siguiente, en que se fabrica el producto químico deseado mediante la continuidad de la vida del organismo o como resultado de las enzimas previamente secretadas. Para obtener el rendimiento máximo

[4] Humphrey, Fermentation Technology, *Chem. Eng. Prog.* 73 (5) 85 (1977)

del producto químico deseado, a veces es aconsejable suprimir la multiplicación del microorganismo. Hay microbiólogos altamente especializados en la selección y desarrollo de cepas particulares de un organismo para producir la sustancia química deseada con el mejor rendimiento, la menor cantidad de productos secundarios, y al costo más bajo posible.

Ya no se utiliza cualquier levadura para producir alcohol industrial o una bebida fermentada; quedan excluidas las levaduras silvestres y se deben emplear cepas especiales.

Las levaduras, bacterias y mohos utilizados para la fermentación requieren medio ambiente específico y alimentos especiales para asegurar su actividad. La concentración del azúcar o de otro alimento afecta al producto. La temperatura más favorable varía (5 a 40°C), y el pH tiene también gran influencia. Por eso los bacteriólogos han desarrollado levaduras acidófilas para que no se desarrollen las levaduras silvestres, pues éstas no se desarrollan en medio ácido. Algunos microorganismos necesitan aire (aerobios), y otros pueden realizar sus funciones vitales sin aire (anaerobios). Hay ciertos microorganismos anaerobios que ni crecen ni funcionan en presencia de aire. Para dirigir a estos diminutos organismos vegetativos, hay que controlar en primer lugar, las condiciones que estimulan la multiplicación del organismo y después su *funcionamiento*, directamente o a través de las enzimas secretadas. La importancia de esto puede advertirse si se sabe que para obtener un gramo de levadura (base seca) se necesitan de 1.5 a 2.0 gramos de monosacárido al día, y 6 gramos para mantenerlo. Durante este crecimiento se forman con frecuencia catalizadores orgánicos, o *enzimas*, que causan directamente el cambio químico deseado. Durante el periodo de crecimiento se necesitan alimentos primarios o energéticos, como los monosacáridos para las levaduras, y además se requieren varios *nutrientes*, por ejemplo, pequeñas cantidades de fosfatos y compuestos nitrogenados, así como el pH y la temperatura favorable. Finalmente, algunas sustancias envenenan estos microorganismos y sus enzimas. Incluso el alcohol formado por las levaduras llega al fin a una concentración (alrededor de 2 a 15%, dependiendo de la levadura) que suprimirá la actividad del organismo y sus enzimas.

Se producen más de 23 000 toneladas por año de antibióticos a nivel mundial.[4] Por medio de la fermentación se producen grandes cantidades (más de 23 000 toneladas al año) de enzimas, ácidos orgánicos, disolventes, vitaminas y aminoácidos. Los productos de mayor volumen son el glutamato monosódico y el ácido cítrico.[5]

ALCOHOL INDUSTRIAL

El alcohol industrial fue una consecuencia de la producción de bebidas alcohólicas, y ahora es importante por sus propiedades económicamente útiles como disolvente y en la síntesis de otros productos químicos. El alcohol se vende con los impuestos pagados[6]

[4] t = 1000 kg.

[5] ECT, 3d ed., vol. 9, 1980, p. 877.

[6] El impuesto federal es de 10.50 dólares por galón proof: por lo tanto, es de 19.95 dólares en un galón de alcohol de 190-proof. La suma total cobrada por la unidad federal de impuestos al alcohol fue de 5 612 714 984 dólares en 1978, principalmente por bebidas. Un *galón proof* (galón para impuesto o 3.785 L) es un galón que contiene 50% de alcohol por volumen: 100 volúmenes de alcohol de 100 proof contienen 50 volúmenes de alcohol absoluto y 53.73 volúmenes de agua debido a la contracción de volumen. El alcohol de 95% G.L. es entonces alcohol de 190-proof, y el alcohol puro anhidro es de 200 proof. El límite inferior de diluciones de alcohol que arden por ignición directa a temperatura ordinaria es de alrededor de 100-proof. Un *wine gallon* es una medida de volumen (3.785) de cualquier proof.

o, con mayor frecuencia, como alcohol desnaturalizado libre de impuestos. Las fórmulas para desnaturalizar completamente el alcohol son mezclas con sustancias q son difíciles de separar del alcohol y que huelen y saben mal, con objeto de hacer potable el alcohol. Dicho alcohol completamente desnaturalizado se vende sin limitaciones; es una materia prima esencial para muchas industrias. A continuación dam fórmula típica para desnaturalizar alcohol:

A cada 100 galones de alcohol etílico de por lo menos 80° G.L. se añaden: 0.125 galones de Pyronate* o algún compuesto similar.

0.50 galones de acetaldol (β-hidroxibutaraldehído), 2.50 galones de metil isobu cetona, y 1.00 galón de queroseno.

El gobierno de Estados Unidos ha reconocido que algunas industrias necesitan a cohol que pueda utilizarse en procesos de manufactura especiales sin las sustancias qu se emplean para desnaturalizar el alcohol, pues éstas pueden interferir en el proces Desde 1906, cuando se aprobó la primera ley para alcohol desnaturalizado en Estad Unidos, las autoridades federales han aprobado muchas fórmulas especiales para de naturalizar alcohol. Estas fórmulas especiales se limitan a ciertos procesos y se fabr can, se almacenan y se emplean bajo restricción para prevenir su consumo ilegal. L 40 fórmulas especiales aprobadas para usos autorizados entran en una sección mu grande de la vida industrial de la nación.[7] Estos alcoholes especialmente desnatural zados también son no potables, pero los desnaturalizantes se pueden eliminar con ma yor facilidad que los que se utilizan para alcohol completamente desnaturalizad Ejemplos de fórmulas desnaturalizantes especiales:[8]

A cada 100 galones de alcohol etílico de 95° G.L. se añaden:

SD No. 1. Alcohol de madera aprobado, 5 galones. Autorizado para emplearse e plásticos, deshidrataciones, explosivos, productos alimenticios, productos químicos, etc.

SD No. 2B. Benceno, 0.5 galones. Autorizado para uso en plásticos, deshidrata ciones, explosivos, productos alimenticios y químicos, etc.

SD No. 29. Acetaldehído 100%, 1 galón, o una solución alcohólica de acetaldehíd (20%), 5 galones. Autorizado para su empleo en manufactura de acetaldehído, ácid acético, ésteres, etc.

* Pyronate es el nombre comercial de sulfonatos de petróleo solubles en agua fabricados por Sonneborn Chemical and Refining Corp., 500 Park Avenue south, New York 10. (N. del T.)

[7] En 1978 se utilizaron 222.3 × 10⁶ de wine gallons de alcohol especialmente desnaturalizado y únicamente 1.14 × 10⁶ wine gallons de alcohol completamente desnaturalizado.

[8] *Formulas for Denatured Alcohol*, U.S. Revenue Service, Part 12 of Title 26, Federal Regulations, 1961.

En la nomenclatura industrial el alcohol es el alcohol etílico, o etanol (C_2H_5OH). Se vende por galón, con peso de 4.082 kilos, y contiene 95% de C_2H_5OH y 5% de H_2O, ambos en volumen a 15.56°C.[9] No se hace ninguna distinción relativa al origen del alcohol, es decir, si es de fermentación o sintético.

USOS Y ECONOMÍA. El alcholo se utiliza en casi todas las industrias y sólo el agua es mejor disolvente. Además, el alcohol es la materia prima para fabricar cientos de productos químicos, como acetaldehído, acetato de etilo, ácido acético, dibromuro de etileno, los glicoles, el cloruro de etilo y todos los éteres etílicos.

El empleo del alcohol de fermentación en combustibles para motores es materia muy controvertida.[10] Hay quienes argumentan que el alcohol elaborado con materias biológicas renovables puede ser utilizado para ayudar a que Estados Unidos sea menos dependiente de fuentes externas de petróleo. También aseguran que puede servir para utilizar muchos sobrantes de granos y biomasa de desperdicio. En 1980 el gobierno estadounidense anunció un ambicioso programa para cuadruplicar el uso de alcoholes para la producción de combustibles para llegar a 1.9×10^9 L por año a fines de 1981 y a 42×10^9 L por año en 1990. La meta es desplazar el 10% de la gasolina de la nación con combustibles gasolina-alcohol (gasohol).

Los opositores aseguran que para producir esa cantidad de alcohol se necesitaría no sólo todos los granos sobrantes disponibles sino también tecnología radicalmente nueva para lograr la conversión económica de madera, celulosa y otros desperdicios almidonados en alcohol. Una de las principales dificultades para alcohol en la gasolina es que el etanol común de 95% no es miscible con gasolina. Sólo el alcohol absoluto o de 99.5% se mezcla con gasolina para producir gasohol; esto requiere un procesamiento adicional costoso, porque mediante destilación simple es imposible producir etanol con más de 95% de concentración. Se han propuesto muchos métodos nuevos para reducir el costo de destilación y otras formas de eliminar el agua del alcohol, pero hasta la fecha cuesta más producir alcohol absoluto que gasolina.[11]

En 1982 el etanol se utilizaba para elevar el octanaje de la gasolina y una pequeña cantidad se consumía como gasohol. Sin embargo, debido a subsidios del gobierno, el costo del alcohol de fermentación es actualmente competitivo con alcohol sintético derivado de petróleo. En 1983, la capacidad del alcohol sintético en Estados Unidos era de 8.1×10^8 kg y se produjeron solamente 4.5×10^8 kg. El precio del etanol sintético era de 61 a 65 centavos por kilogramo, prácticamente igual al del etanol de fermentación utilizados como disolvente.[12].

[9] Esto corresponde a 92.423% de alcohol etílico en peso. Sin embargo, cuando se da el porcentaje de alcohol en G.L., se refiere a porcentaje en volumen.

[10] Is the U.S. Ethanol Goal Feasible? *Chem. Eng.* **87** (21) 53 (1980); Mendelsohn and Wettstein, Ethanol from Wood, *Chem. Eng.* **88** (12) 62 (1981).

[11] *Chemtech* **11** (12) IBC (1981); *Chem. Eng.* **88** (11) 29 (1981); *Chem. Eng. News* **59** (11) 15 (1981); *Chem. Eng.* **87** (23) 103 (1980); *Chem. Week* **13** (3) 10 (1983); Fong, Jones, and Semrau, Costs of Producing Ethanol from Biomass, *Chem. Eng. Prog.* **76** (9) 59 (1980); Standiford, Energy Conservation in Alcohol Production, *Chem. Eng. Prog.* **79** (1) 35 (1983).

[12] Key Chemicals, *Chem. Eng. News* **59** (45) 14 (1981).

Producción

MATERIAS PRIMAS. La producción de alcohol a partir del etileno y de otros procedimientos sintéticos de manufactura, que es actualmente la fuente más importante, se menciona en el capítulo 38 y se ilustra en el diagrama de flujo de la figura 38.9. El alcohol obtenido de materias celulósicas, madera, desperdicios de madera y licores sulfíticos, se estudia en el capítulo 32 bajo el encabezado de hidrólisis de la madera. Este proceso no es competitivo excepto en condiciones especiales, debido al costo de convertir los materiales celulósicos en azúcares fermentables. De los 760×10^6 L de alcohol industrial (excluyendo combustibles) producidos en Estados Unidos en 1981, menos del 2% se fabricó por fermentación. Las variaciones continuas en los precios de los diferentes forrajes celulósicos disponibles pueden causar cambios en la relación y es muy posible que la escasez de petróleo haga importante de nuevo este proceso como cuando se usaban las mieles cubanas baratas como materia fermentable. Se considera al maíz como la materia prima más prometedora para obtener alcohol por fermentación, especialmente para emplearlo en gasohol. El rendimiento de 25 kg de maíz será de 9 a 11 L de alcohol. La tabla 31.2 incluye el rendimiento de alcohol a partir de diferentes materias primas.

Las principales reacciones en la fermentación alcohólica son:

ECUACIONES DE LA PRODUCCIÓN DE MONOSACÁRIDOS[13]

$$\underset{\text{Almidón}}{2(C_6H_{10}O_5)_n} + nH_2O \xrightarrow{\text{Diastasa}} \underset{\text{Maltosa}}{nC_{12}H_{22}O_{11}}$$

$$\underset{\text{Maltosa}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O \xrightarrow{\text{maltasa}} \underset{\text{Glucosa}}{2C_6H_{12}O_6}$$

[13] Si se quiere fermentar azúcar (sucrosa), primero tiene que ser invertido por la enzima invertasa a glucosa y fructuosa, que entonces se pueden convertir en alcohol.

Tabla 31.2 Producción de alcohol etílico en 1978 por tipo de materias primas (miles de litros de alcohol de 95%)

Materia prima	Litros
Gas de etileno	518 627
Granos y productos de granos	6 015
Licores sulfíticos	27 842
Melazas	78 857
Redestilación	11 253
Suero	125
Sulfato de etilo	1 445 881
Total	2 088 600

FUENTE: *Alcohol and Tobacco Summary Statistics*, ATF Publication P1323.1 (4-81), 1978.

ECUACIONES DE FERMENTACIÓN[14]

$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{\text{Zimasa}} C_2H_2O_5OH + 2CO_2 \qquad \Delta H = -150 \text{ kJ}$$

Mosacárido — Alcohol

$$2C_6H_{12}O_6 + H_2O \rightarrow C_2H_5OH + CH_3COOH + 2CO_2 + 2C_3H_8O_3$$

Monosacárido — Alcohol — Ácido acético — Glicerina

Siempre se encuentra una pequeña cantidad de glicerina en las fermentaciones alcohólicas. La acidez y la glicerina aumentan cuando va terminando la fermentación.

Éstas son las ecuaciones clásicas de Gay-Lussac para explicar la formación de alcohol. Son las principales ecuaciones para medio ácido o de pH bajo. Cuando se cultiva levadura para la venta o inoculación, el rendimiento de alcohol es menor, debido a que se convierte parcialmente en CO_2 y H_2O. Esta fermentación, al igual que muchas reacciones industriales, es mucho más compleja que lo indicado por estas reacciones sencillas. Probablemente el primer paso sea la formación del éster fosfato de hexosa, seguido por una división en la cadena de seis carbones. El aceite de fusel (una mezcla de alcoholes amílicos con algo de alcoholes propil, butil y hexílicos y ésteres), que llega a ser de 3 a 11 partes por 1000 partes de alcohol obtenido de fermentaciones con levadura, proviene, según se cree, de las proteínas presentes en la masa fermentada.

REQUERIMIENTOS ENERGÉTICOS, OPERACIONES UNITARIAS, CONVERSIONES QUÍMICAS. Los procesos de fabricación requieren vapor para calentamiento durante la destilación, potencia para bombeo y agua para condensación, así como enfriamiento ocasionalmente durante la fermentación exotérmica. Se han propuesto varios métodos nuevos para realizar los diferentes pasos con la mira de obtener mejor eficiencia energética.[15] Las unidades para producir alcohol anhidro a partir de maíz necesitan 13 kilos de vapor por cada litro de producto. Se asegura que algunos de los nuevos procesos han reducido el requerimiento a 2 kg/L.

La manufactura de alcohol, como se presenta en la figura 31.1, se puede desglosar en los siguientes pasos. Los principales pasos para la fabricación competitiva de alcohol a partir del craqueo del petróleo (véase la Fig. 38.9) se ilustran en paralelo con fines comparativos.

FABRICACIÓN DE ALCOHOL INDUSTRIAL.[16] El diagrama de flujo de la figura 31.1 ilustra las operaciones necesarias para transformar maíz en alcohol. El maíz se desgermina, se desholleja y se muele, ya sea en seco o mojado. El maíz molido se transporta al cocedor pues el cocimiento es necesario para gelatinizar el grano molido para que las amilasas de la malta de cebada puedan convertir el almidón en azúcares fermentables. Los cocedores pueden ser continuos o por lote y se operan a presión. En el pro-

[14]Prescott and Dunn, *Industrial Microbiology*, 3d ed., chap. 4, McGraw-Hill, New York, 1959. Michaelis, Chemistry of Alcoholic Fermentation, *Ind. Eng. Chem.* 27 1037 (1935).

[15]Low Energy Processes Vie for Ethanol-Plant Market, *Chem. Eng.* 87 (6) 57 (1980).

[16]Underkofler, *Industrial Fermentations*, vol. 1, Chem. Publ. Co., New York, 1954.

Alcohol de fermentación	Alcohol de etileno
Transporte de maíz o melazas	Licuefacción del gas de petróleo que contiene etileno
Almacenamiento de maíz o melaza	Rectificación para producir etileno y etano puros
Molienda, etc., del maíz	Deshidrogenación del etano para convertirlo en etileno
Hidrólisis en caliente de la harina de maíz con malta o ácido para hacer mosto	Hidratación catalítica
Crecimiento de los cultivos de inoculación	Destilación de alcohol del etileno parcialmente convertido
Fermentación de las melazas diluidas e invertidas o del mosto de maíz	Rectificación y purificación del alcohol
Destilación de alcohol a partir de la "cerveza"	
Rectificación y purificación del alcohol	
Recuperación de subproductos, por ejemplo, CO_2, alimento para ganado, sales de potasio.	

ceso continuo se cuece previamente el grano durante unos cinco minutos con agua y el residuo de la columna de destilación de la cerveza. El amasijo se alimenta en forma continua a un calentador de vapor que eleva instantáneamente la temperatura a 175°C pasando por una serie de tubos para salir por una válvula de alivio a una cámara de evaporación instantánea. El tiempo en el cocedor es de alrededor de 1.5 minutos a una presión de 60 a 100 kPa manométricas. La temperatura del amasijo cae a unos 60°C en la cámara de evaporación instantánea.

El amasijo de grano gelatinizado (cocido) se mezcla con malta de cebada y agua. Luego se bombea a lo largo de un convertidor de tubos durante 2 minutos a 60°C y entonces se envía a los fermentadores pasando por enfriadores de tubos. Durante el corto tiempo en el convertidor se hidroliza el almidón, y esto da por resultado alrededor del 70% de maltosa y 30% de dextrinas. Antes de la fermentación se añade al amasijo hidrolizado un 20 ó 25% de residuo de la columna de destilación de cerveza para bajar el pH, proporcionar nutrientes para la levadura y proporcionar acción amortiguadora.

Mientras tanto, una carga de la levadura seleccionada (alrededor del 5% del volumen total) ha estado creciendo en la cuba de levadura, alimentándose de un amasijo de maíz con malta de cebada previamente esterilizada a presión y enfriada. Los bacte-

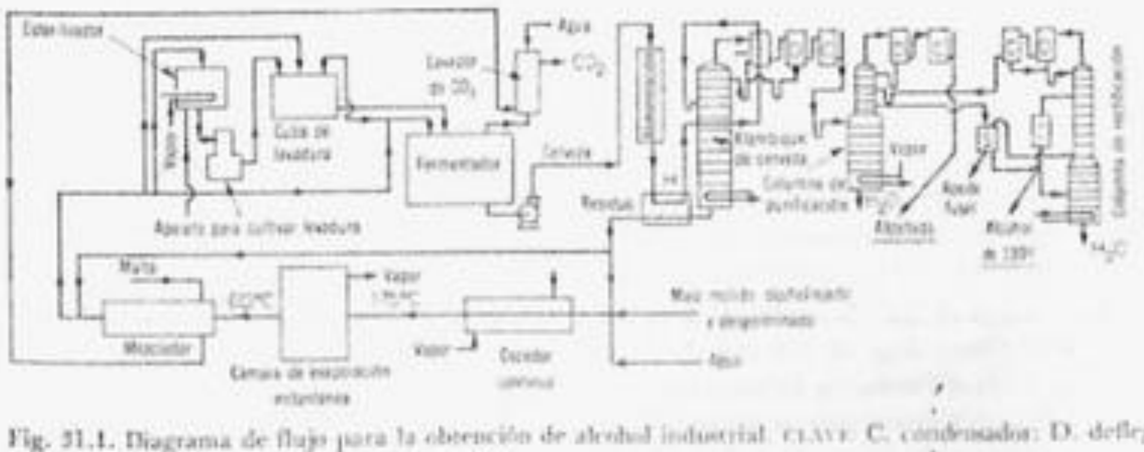


Fig. 31.1. Diagrama de flujo para la obtención de alcohol industrial. CLAVE: C, condensador; D, deflegmador; H, cambiador de calor; S, separador.

riólogos han cultivado una cepa de levadura que se desarrolla en condiciones ácidas. Las levaduras silvestres y bacterias no prosperan en medio ácido.

El amasijo se bombea al fermentador y se añade la levadura en cuanto ha entrado el primer 10% de la carga. El pH inicial se ajusta entre 4.8 y 0.5 con ácido sulfúrico y/o residuo de la destiladora de cerveza. Como indica la reacción, la fermentación es exotérmica, y puede ser necesario enfriar para mantener la temperatura abajo de 32°C. El tiempo del ciclo de fermentación puede ser de 40 a 72 horas.

Se le llama *cerveza*[17] a los licores que están en los fermentadores al concluir el ciclo. El alcohol se separa mediante destilación. La cerveza, que tiene del 6.5 a 11% de alcohol en volumen, se bombea a las secciones superiores de la destiladora de cerveza, después de pasar por varios cambiadores de calor. Al bajar la cerveza dentro de la columna, va perdiendo sus componentes de más bajo punto de ebullición. El líquido que sale por el fondo de la columna a través de un cambiador de calor se conoce como *residuos de destilación*. Este residuo tiene proteínas, azúcares residuales y, en algunos casos, productos vitamínicos, así que frecuentemente se deshidrata y se vende como alimento para animales. Los vapores que salen por arriba se componen de alcohol, agua y aldehídos. Estos vapores pasan por un cambiador de calor y luego a un condensador parcial, o deflegmador, donde se condensan en cantidad suficiente para proporcionar un reflujo y enriquecer también los vapores que pasan por el condensador, en donde se condensa el 50% del alcohol junto con aldehídos volátiles. Este condensado, llamado vino rico, se conduce a una columna para cabezas o aldehídos, de donde salen las impurezas de bajo punto de fusión como vapor por la parte superior. El licor que sale por la parte media de la columna pasa a la columna de rectificación.

En esta tercera columna el alcohol llega a su concentración final y se purifica de la siguiente manera: los vapores que salen por arriba de la columna pasan por un deflegmador en donde se condensan parcialmente para mantener al alcohol más concentrado en la columna y proporcionar reflujo a las platos superiores. Los productos más volátiles, que aún pueden tener trazas de aldehídos y por supuesto alcohol, se condensan totalmente y se devuelven a la parte superior de la columna de aldehídos. Cerca de la parte superior de la columna de rectificación fluye alcohol, de 95 a 96% de concentración, que pasa por un condensador y luego se lleva a tanques de almacenamiento de productos para la venta. Un poco más abajo de la columna sale el aceite fusel, de punto de fusión más alto, que pasa por un enfriador y un separador hasta una columna especial en donde se rectifica para eliminar al alcohol residual y quedar listo para ser vendido como alcohol amílico impuro para su empleo como disolvente. Por el fondo de esta columna rectificadora se descarga agua.

Las mezclas de alcohol con agua se rectifican para aumentar la concentración del alcohol. Esto es posible porque la composición de los vapores es más rica en el componente más volátil que en el líquido del cual emanaron los vapores. Esto se demuestra cuantitativamente con las curvas de la figura 31.2, donde la composición del vapor en equilibrio con el líquido se encuentra en una línea horizontal. Sin embargo no es posible lograr una composición de alcohol que supere el 95.6% por medio de rectificación, debido a que se forma una mezcla binaria de punto de ebullición constante a esta concentración que hierve a una temperatura ligeramente menor que el alcohol anhidro o absoluto. Esto puede verse en la figura 31.2. Los principios enunciados son la base para aumentar la concentración del componente más volátil de cualquier mezcla de líquidos por medio de la destilación.

[17]Este es un término genérico que se aplica a cualquier fermentación similar, tanto si el producto final es alcohol industrial, cerveza, whisky, o alcohol butílico y acetona: ECT, 3d., vol. 9, 1980, p. 555.

ALCOHOL ABSOLUTO[18]

El alcohol anhidro se obtenía antes absorbiendo con cal viva el 4 a 5% de agua contenida en el alcohol industrial de 95-96% y destilando después la mezcla. El proceso era costoso y, a pesar de que se producía un alcohol anhidro de muy alta calidad, ya no se utiliza en la actualidad. El alcohol etílico y el agua forman una mezcla azeotrópica con 95% en volumen de alcohol. Se emplean varios métodos para eliminar el 5% restante del agua para producir alcohol al 100% y se han sugerido otros. En la tabla 31.3 se listan algunas rutas para lograr la separación y además se indica la energía necesaria para efectuar la eliminación del agua.

[18]Esto es prácticamente alcohol 100%, conocido normalmente como *alcohol absoluto*, pero debido a que la ausencia de agua es más notable que la de otras impurezas, algunos prefieren llamarle *anhidro*.

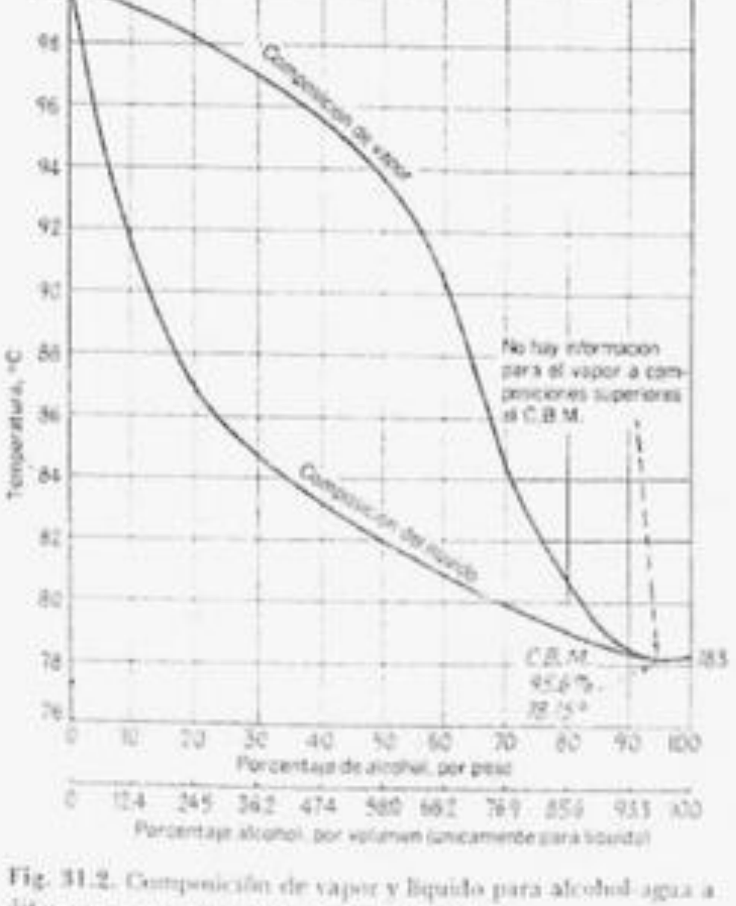
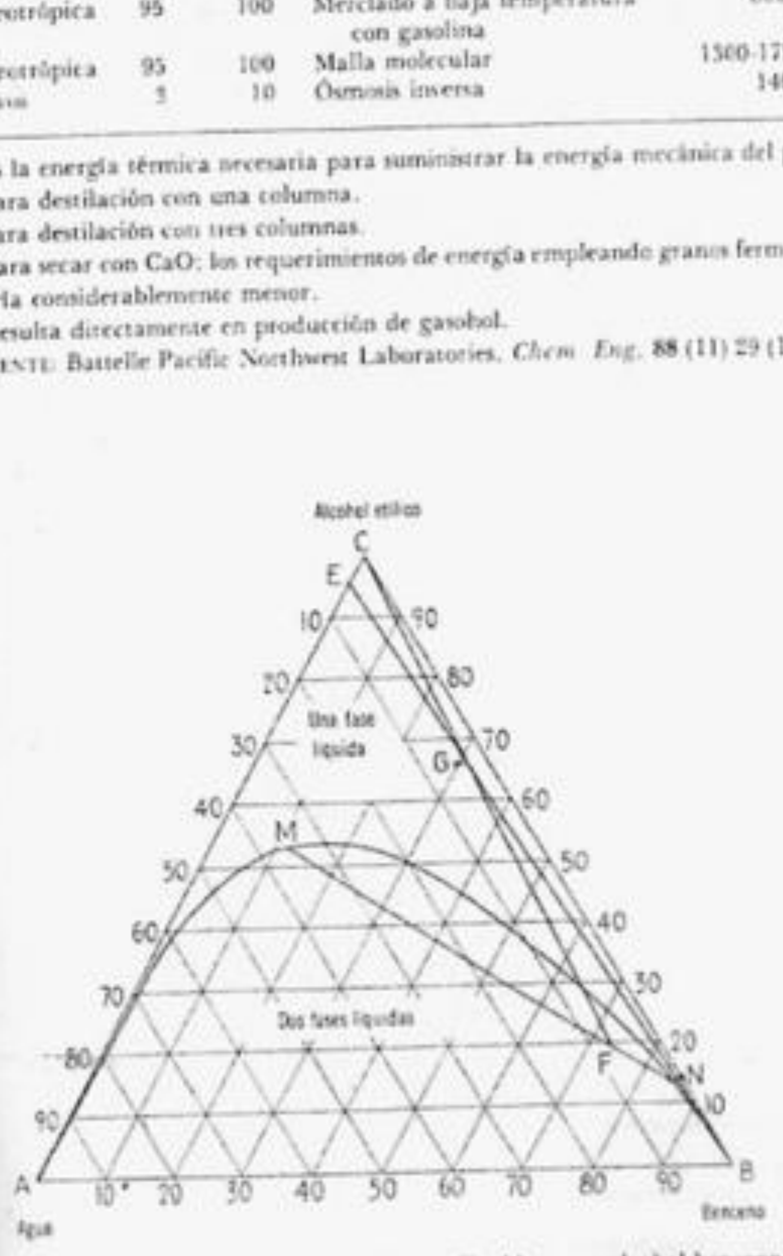


Fig. 31.2. Composición de vapor y líquido para alcohol-agua a diferentes temperaturas y presión de 101 kPa.

Tabla 31.3 Rutas para separación de agua para obtener alcohol absoluto

Tipo de separación	Etanol Inicial	Etanol Final	Proceso	Energía necesaria, kJ/L
Completo	10	100	Destilación convencional "doble"	7600
Completo	10	100	Extracción con CO_2	2200-2800
Completo	10	100	Extracción con disolventes	1000[a]
Completo	10	100	Destilación al vacío	9800[b]
Azeotrópica	10	95	Destilación convencional	5000
Azeotrópica	10	95	Recompresión de vapores	1800[a]
Azeotrópica	10	95	Vacío por etapas múltiples	2000[c]
Azeotrópica	95	100	Destilación azeotrópica convencional	2600
Azeotrópica	95	100	Deshidratación por absorción	535[d]
Azeotrópica	95	100	Mezclado a baja temperatura con gasolina	800[e]
Azeotrópica	95	100	Malla molecular	1500-1750
Otros	5	10	Ósmosis inversa	140

[a]Es la energía térmica necesaria para suministrar la energía mecánica del proceso.
[b]Para destilación con una columna.
[c]Para destilación con tres columnas.
[d]Para secar con CaO; los requerimientos de energía empleando granos fermentables sería considerablemente menor.
[e]Resulta directamente en producción de gasohol.
FUENTE: Battelle Pacific Northwest Laboratories, *Chem. Eng.* **88** (11) 29 (1981).



... ternario del sistema líquido agua-alcohol-benceno.

El método más antiguo consiste en la destilación de la mezcla azeotrópica de 95% con un tercer componente que forma otra mezcla de punto de ebullición constante que hierve a una temperatura menor que el alcohol de 95% o el agua. En la figura 31.3 podemos ver las tres mezclas binarias de punto de ebullición constante mínimo del sistema donde se utiliza benceno como tercer componente (arrastrador.) También podemos observar dos mezclas homogéneas, una heterogénea (agua y benceno), y una ternaria. La mezcla ternaria tiene el menor punto de ebullición del sistema y hierve a 64.58°C, como se demuestra en el punto F. La composición inicial de la mezcla debe encontrarse en la línea recta CF para tener la seguridad de que al eliminar la mezcla de punto de ebullición constante quedará alcohol absoluto en el alambique. Si se hace la mezcla inicial añadiendo benceno al alcohol al 95%, la composición inicial debe encontrarse también en la línea EB. Por lo tanto, la intersección G representa la composición inicial. Si se añade suficiente benceno al alcohol de 95% para llevar la composición al punto G, mediante una destilación continua tendremos la mezcla ternaria de punto de ebullición constante (pe 64.58°C) en la parte superior de la columna y alcohol absoluto (pe 78.3°C) en el fondo de la columna.

Una característica[19] importante del proceso es la separación del condensado en dos capas de líquido, representado en la figura 31.3 en los puntos M y N. La relación de la capa superior N a la capa inferior M es igual a MF/FN, o sea 84:16. Las composiciones correspondientes se ven en la figura 31.4, que también ilustra como funciona este proceso. Estos principios de destilación de sistema multicomponentes, con varias mezclas de punto de ebullición constante, se utilizan para deshidratar otros líquidos orgánicos, como alcohol isopropílico, para eliminar el agua que se forma en sulfonaciones (ácido bencensulfónico) y esterificaciones (acetato de etilo)[20]. Los fundamentos de destilación se presentan por la gran cantidad de información que existen sobre el alcohol.

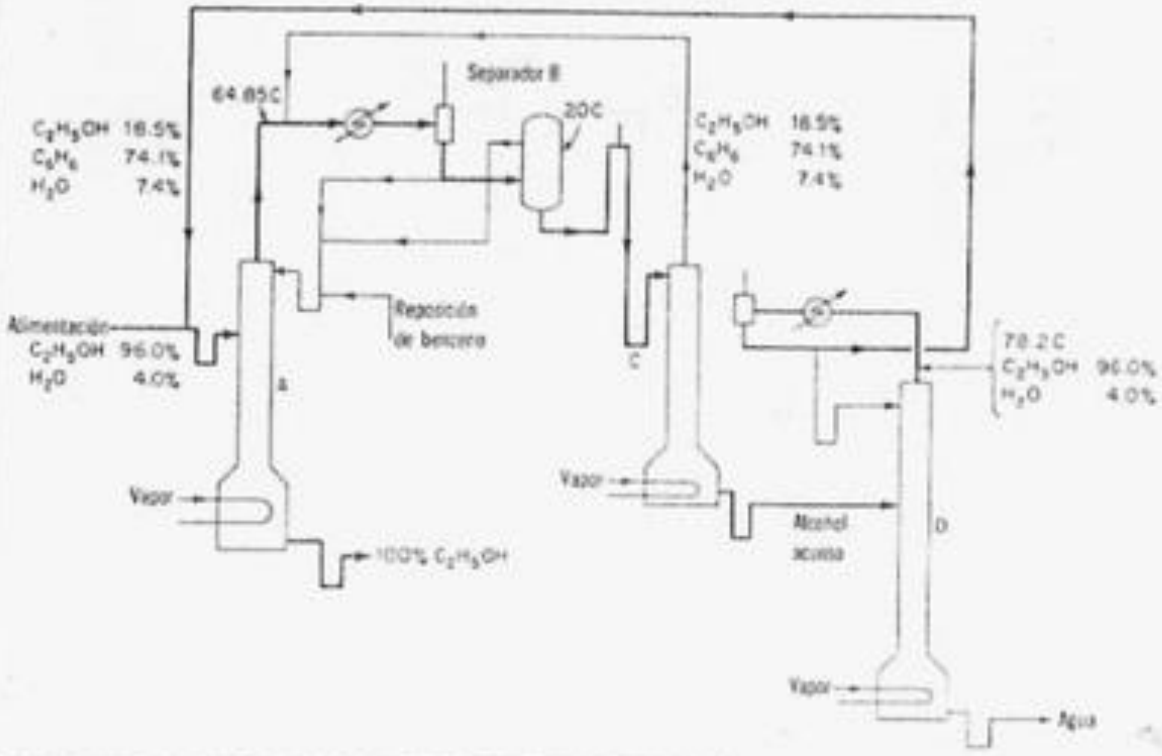
Los datos de la tabla 31.3 demuestran con claridad que este sistema de destilación convencional "doble" requiere mayor cantidad de energía que cualquiera de los otros métodos posibles para eliminar las últimas trazas de agua en el alcohol, exceptuando el de destilación al vacío. Una de las proposiciones más recientes es la de emplear celulosa o harina de maíz para absorber el agua. También se han utilizado absorbentes como el óxido de aluminio y el óxido de silicio. Otro método prometedor es emplear CO₂ líquido para extraer el alcohol y luego despresurizar para volatilizar el CO_2. Se está investigando otros disolventes, como el dibutil fosfato, que son inmiscibles con agua pero excelentes disolventes del alcohol.

El interés en reducir el consumo de energía para producir alcohol al 100% es enorme debido al empleo propuesto de gasohol.[21] La energía liberada al quemar 1 L de alcohol al 100% es de aproximadamente 23 MJ y muchos de los procesos actuales pa

[19]Guinot and Clark, Azeotropic Distillation in Industry, *Trans. AIChE* (London) **16** 1 (1938).

[20]Hoffman, *Azeotropic and Extractive Distillation*, Interscience, New York, 1964.

[21]Black, Distillation Modeling of Ethanol Recovery and Dehydration Processes for Etha and Gasohol, *Chem. Eng. Prog.* **76** (9) 78 (1980); Low Energy Processes Vie for Ethar Plant Market, *Chem. Eng.* **87** (6) 57 (1980); *Chem. Eng.* **88** (19) (1981); Lowering the C of Alcohol, *Science*, **206** October 5, 1979, p. 641.



	CAPA SUPERIOR	CAPA INFERIOR
	SEPARADOR EN EQUILIBRIO	
Vol., % salida superior	84.0	16.0
	COMPOSICIONES %	
C_2H_5OH	14.5	53.0
C_6H_6	84.5	11.0
H_2O	1.0	36.0

Fig. 31.4. Obtención de alcohol anhidro por deshidratación de etanol 96% por destilación azeotrópica con benceno a una presión de 101 kPa. Se alimenta alcohol de 95% a la columna A. La mezcla ternaria azeotrópica sale por arriba y se obtiene alcohol absoluto como producto por el fondo. Los vapores que salen por arriba se condensan y se llevan a un separador (decantador), B, en donde se separan dos capas líquidas. La capa superior, rica en benceno, se devuelve a la columna A como reflujo, y la capa inferior se alimenta a la columna C, donde se produce la mezcla ternaria azeotrópica que sale por la parte superior y alcohol acuoso libre de benceno que sale por el fondo. Este último producto alimenta a la columna D en donde, por destilación ordinaria, se obtienen alcohol de 95% que sale por la parte superior; por la parte inferior sale agua casi pura. El benceno se recircula en forma continua en este sistema, y solamente es necesario añadir benceno para cubrir las pérdidas. El agente extractor, benceno, se emplea una vez tras otra con una pérdida que no debe ser mayor de 0.5% del volumen del alcohol anhidro producido. [*Perry, pp. 13-42. Chem Eng.* **67** *(10) 129 (1960.)*]

obtener alcohol de maíz por fermentación y destilación consumen hasta 42 MJ/L po lo que la energía consumida en fabricar alcohol es mayor que su contenido de energí potencial. Para que el empleo del gasohol sea un proyecto viable se necesitarán procesos que demanden menor cantidad de energía que los actualmente en uso. El consumo total promedio de energía de los nuevos procesos es de 11 a 12.5 MJ/L y se indica que algunos de las procesos nuevos consumen aún menos.

CERVEZAS, VINOS Y LICORES

La fabricación de bebidas fermentadas fue descubierta por el hombre primitivo y se practica como un arte desde hace miles de años. Durante el último siglo y medio se ha convertido en una ciencia altamente desarrollada. Un buen cervecero tiene que ser ingeniero, químico y bacteriólogo. Al igual que en las otras industrias alimentarias, existen los factores de sabor, olor y preferencia personal, que obligan al fabricante a utilizar la mayor pericia y experiencia para producir bebidas sabrosas de gran variedad. En último análisis, el criterio de calidad, aun con todos los refinamientos de la ciencia moderna, residen en los sentidos humanos de sabor, olor y visión.

Las bebidas alcohólicas se dividen en tres grupos: licores de malta, vinos fermentados y licores destilados. La cerveza necesita malta de grano (germinada) para poder fermentar los carbohidratos; los vinos se producen por la acción de las levaduras sobre los azúcares de las frutas, y los licores destilados se obtienen mediante destilación de jugos fermentados para aumentar la concentración alcohólica de éstos.

USOS Y ECONOMÍA. Como indica la tabla 31.4, se producen miles de galones de bebidas alcohólicas anualmente en Estados Unidos, y la producción de vino ha aumentando rápidamente en los últimos años. Durante 1981[22] el consumo de bebidas de malta fue de 95.8 L; vinos y brandy, 8.7 L; licores destilados, 11 L por cada adulto, respectivamente.

MATERIAS PRIMAS. Los granos y frutos que contienen carbohidratos son las materias primas básicas. Se emplea gran variedad de granos y frutas que varían según el país, o según la bebida. Los rusos fermentan papas y obtienen por destilación vodka; en México se produce pulque fermentando la savia del maguey; pero las principales materias primas a nivel mundial son los cereales, maíz, cebada, arroz y la uva.

Cerveza[23]

Las cervezas y productos similares son bebidas de bajo contenido alcohólico (2 a 7 %) obtenidas por fermentación de diferentes cereales con lúpulo, añadido generalmente pa-

[22] *U.S. Industrial Outlook, 1982*, U.S. Department of Commerce.

[23] Urang, Debating the Draft, *Chem. Bus.*, May 4, 1981, p. 29. ECT, 3d ed., vol. 3, 1978, pp. 692–735; Marchall et al., Enzymes in Brewing, *Brew. Dig.* **57** (9) 14 (1982), Peppler and Perlman (eds.), *Microbial Technology*, 2d ed., vol. II, Academic, New York, 1979.

Tabla. 31.4 Producción en Estados Unidos de bebidas alcohólicas, 1965-1978 (en millares)

Bebida	1965	1972	1978
Vino espumoso, wine gal	6 358	22 864	23 808
Vino, wine gal	197 257	366 189	473 074
Licores rectificados, proof gallon	92 923	120 815	114 836
Cerveza, barriles*	108 015	140 327	176 347

* Un barril es igual a 31 gal o 117 L.

FUENTE: *Alcohol and Tobacco Summary Statistics*, ATF Publication P1323.1 (4-81), 1978.

ra impartir un sabor más o menos amargo y para controlar la fermentación siguiente. Los cereales que se emplean son: cebada, germinada para desarrollar las enzimas necesarias y el sabor deseado, así como maltas adicionales como las hojuelas de arroz, avena y maíz; el trigo se emplea en Alemania, y el arroz y el mijo en China. Los azúcares y jarabes para fermentación (azúcar de maíz o glucosa) y las levaduras completan la lista de materias primas. Para la cerveza, el cereal más importante es la cebada, que se convierte en malta mediante germinación parcial. La mayor parte de las cervecerías compran la malta en vez de prepararla ellas mismas.

Para preparar la malta se remoja la cebada en agua fría y se extiende sobre el piso o en compartimentos especiales y se da la vuelta cada 5 a 8 días, adelgazándose las capas conforme se efectúa la germinación. Al pasar el tiempo se van formado las enzimas y el crecimiento se detiene por el calor formado. Durante el crecimiento se absorbe oxígeno, se desprende dióxido de carbono y se forma la enzima diastasa. Esta enzima es el catalizador biológico que cambia el almidón disuelto en un disacárido, la maltosa, que después de transformarse en el monosacárido glucosa mediante la maltasa, se fermenta directamente por la levadura.

El diagrama de flujo para la manufactura de cerveza de la figura 31.5 puede dividirse en tres grupos de procesos: (1) cocimiento del amasijo para formar el mosto lupulado frío, (2) la fermentación y (3) almacenamiento, terminado y envasado para la venta. Durante el cocimiento se extraen los componentes valiosos de la malta, las maltas adicionales y los azúcares mediante la maceración de los materiales molidos con 190 a 230 L de agua por cada 100 kg de los materiales detallados en la figura 31.5 empleando agua para evitar un pH demasiado elevado, que tendería a oscurecer la cerveza. En el cocedor a presión, el almidón insoluble se convierte en almidón líquido, y la malta de almidón soluble se transforma en dextrina y azúcares de malta. El amasijo hirviendo del cocedor, mezclado con el resto de la malta en la cuba de maceración, eleva la temperatura a 75°C y se utiliza para preparar el mosto de cerveza.[24] Estos se realiza en la cuba de maceración. Después de que se han solubilizado todos los ingredientes requeridos de los materiales fermentables, el amasijo total se lleva de la cuba de maceración al filtro prensa o a la cuba decantadora (*lauter*), en donde se separa el

[24] El mosto es el líquido que resulta del proceso de maceración, es decir, la extracción de la malta y de las maltas adicionales. La composición de la malta varía desde 17 a 24% de sólidos en peso para el mosto inicial hasta aproximadamente 1% de sólidos para el mosto final tratado por rociado con agua.

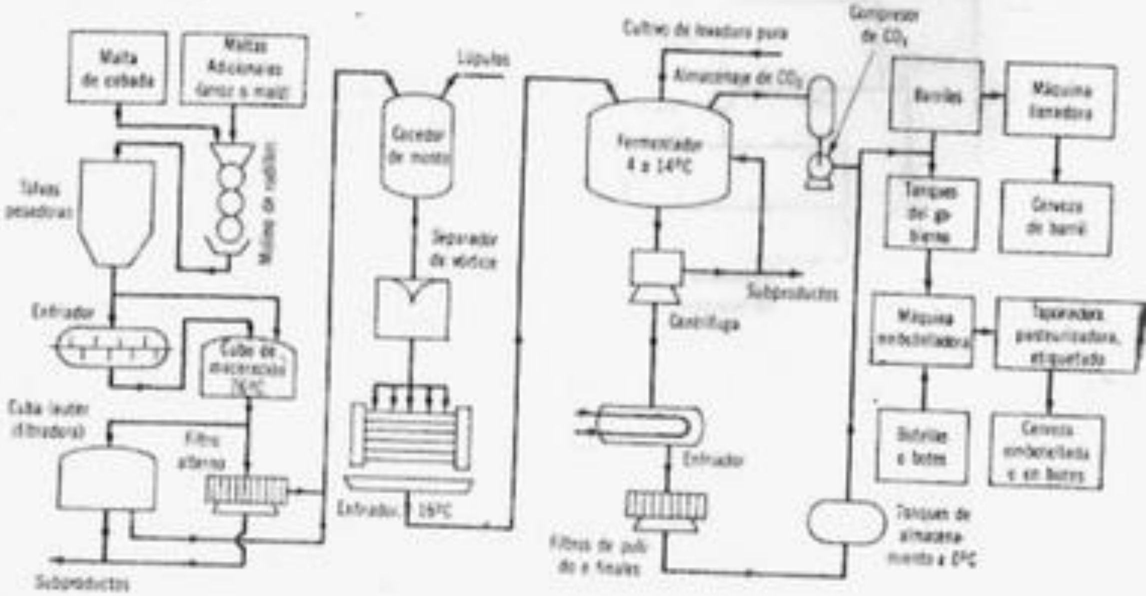


Fig. 31.5. Diagrama de flujo que muestra la obtención de cerveza.

mosto de los granos insolubles agotados a través del fondo falso ranurado y se conduc al cocedor de cobre para mosto. Para la recuperación completa de todas las sustancia disueltas, se rocía agua descarbonatada a 74°C a través de los granos.

El mosto se cuece durante 1 a 1.5 horas y parte del tiempo se encuentra en contacto con el lúpulo que se añade después de iniciada la cocción. Se hierve para concentrar e mosto, esterilizarlo (15 minutos) y destruir todas las enzimas, para coagular cierta proteínas mediante mediante calor (82°C), para modificar el olor a malta, y para extraer los taninos y el aroma del lúpulo añadido durante el proceso de cocción. Al final del ciclo se separa rápidamente en una centrífuga el lúpulo agotado del mosto hirviendo. Como el lúpulo agotado retiene 770 L de mostos por cada 100 kg de mosto, hay que rociarlo. Ahora ya se puede enfriar el mosto.

El enfriamiento, además de reducir la temperatura, permite al mosto absorber suficiente aire para facilitar el inicio de la fermentación. El mosto se enfría en un cambiador de calor de platos hasta 48°C y luego se aerea. Hay una ligera concentración debido a la evaporación, operación que se realiza en condiciones controladas para evitar la contaminación por levaduras *silvestres*. Con frecuencia se utiliza aire esterilizado.

El mosto frío se mezcla con levaduras seleccionadas dentro de la tubería que la conduce a los fermentadores. Se utilizan de 285 a 380 gr de levadura por cada 100 L de cerveza. La temperatura inicial de fermentación es de 4 a 6°C, pero conforme avanza la fermentación la temperatura se eleva a 14°C. Esto se debe al hecho de que la conversión del azúcar en dióxido de carbono y alcohol etílico mediante las enzimas de la levadura genera 650 kJ/kg de maltosa convertida. La temperatura se controla parcialmente por medio de enfriadores instalados dentro del fermentador. La mezcla se desnata para eliminar las sustancias extrañas que el monóxido de carbono desprendido arrastra a la superficie. El monóxido de carbono formado se recupera en las cubas cubiertas y se almacena a 17 000 kPa de presión para ser empleada después en la carbonatación de la cerveza.

La levadura se asienta gradualmente en el fondo de los tanques de fermentación durante 7 a 10 días. El líquido es muy opalescente en apariencia y se encuentra cubier-

to de espuma. Cuando la cerveza sale de los fermentadores contiene resinas de lúpulo, sustancias nitrogenadas y una cantidad regular de levadura. Se envía entonces a un tanque de añejamiento (*lagering*) donde generalmente tienen lugar una segunda fermentación. La temperatura se mantiene lo suficiente alta para iniciar la segunda fermentación y luego se enfría hasta 0 a 2°C para reposar la cerveza. El reposo consiste en almacenarla a 2°C durante 1 a 4 meses. Durante este periodo se mejoran el sabor y el aroma, y los taninos, proteínas y resinas de lúpulo se sedimentan lo cual facilita su eliminación. Las cervezas con mayor contenido de lúpulo necesitan más tiempo de reposo que las de menor concentración de lúpulo. Casi al final del periodo de reposo se satura la cerveza con CO_2 a una presión de 50 a 70 kPa.[25] En Estados Unidos el público exige una bebida brillante, y por eso la cerveza se pasa por un filtro de pulpa bajo CO_2. Se producen alrededor de 92 L de cerveza por cada 100 L de mosto inicial. Después de que se embotella, la cerveza se pasteuriza a 60°C.

La cerveza de barril no se pasteuriza. Algunas cervezas embotelladas tampoco, pero entonces se filtran a través de una membrana fina para eliminar células residuales de levadura y bacterias nocivas. Esta ultrafiltración produce la llamada cerveza de barril embotellada. La cerveza ligera tiene un contenido de carbohidratos de alrededor del 0% en lugar del 4% normal. Esto reduce el contenido alimenticio de 600 kJ a más o menos 420 kJ por botella de 335 ml. Durante la fermentación se añade la enzima glucomilasa que convierte los carbohidratos no fermentables en glucosa. Esta glucosa se fermenta después para producir alcohol etílico.

La fabricación de cerveza no ha cambiado mucho a través de los años porque los cerveceros tienen miedo de cambiar el sabor de su cerveza. Sin embargo, algunas plantas modernas han instalado procesos automáticos para hacer mosto utilizando lúpulo granulado y empleando un separador de vórtice para eliminar el lúpulo y el lodo. Otra innovación que se dice no cambia el producto final es el proceso de alta densidad, en el que el mosto contiene menor cantidad de agua. Esto significa que se puede aumentar la producción sin añadir equipo. El agua faltante se añade después de la fermentación preliminar. Se ha crado un tanque universal refrigerado para fermentar, reposar, llevar la cerveza a la etapa final en el mismo tanque.

La cerveza contiene el 90% de agua y se puede concentrar (deshidratar) a la cuarta parte de su volumen original. Se forman cristales de hielo a una temperatura inferior al punto de congelación del agua que se pueden separar del concentrado de cerveza. Para reconstituir la cerveza, se añaden agua y dióxido de carbono.

Vino

El vino se ha elaborado durante miles de años por la fermentación del jugo de la uva. Como sucedió con otras fermentaciones, muchos procedimientos primitivos se han sustituido por mejoras científicas y de ingeniería para reducir costos y lograr un producto más uniforme. Pero ahora, al igual que antes, la calidad del producto se relaciona

[25] El dióxido de carbono debe mantenerse libre de aire, que podría interferir con la estabilidad y la calidad de la cerveza. El gas se bombea a una temperatura cercana a 0°C y equivale a 0.36 a 0.45% del peso de la cerveza.

principalmente con la uva, el suelo y el sol, lo que produce una variación de sabor, bouquet y aroma. El color depende en gran medida de la naturaleza de la uva y de la presencia o no de los hollejos durante la fermentación. Los vinos se clasifican como naturales (alcohol del 7 al 14%), fortificados (alcohol de 14 al 30%), secos o dulces y espumosos. A los vinos fortificados se les agrega alcohol o brandy. En los vinos dulces no se ha fermentado todo el azúcar.

Para elaborar vino rojo seco se necesitan uvas rojas o negras. Las uvas se prensan macerándolas, pero sin aplastar las semillas, eliminando parte de los pedúnculos. La pulpa resultante, o mosto, se bombea a unos tanques de 11 000 a 38 000 L,[26] y se le añade ácido sulfuroso[27] para evitar el crecimiento de levaduras silvestres. Se adiciona un cultivo activo de levadura seleccionada equivalente a un 3 a 5% del volumen del jugo. Durante la fermentación se eleva la temperatura, por lo que se necesitan serpentines de enfriamiento para mantener la temperatura abajo de 30°C. El monóxido de carbono desprendido arrastra los pedúnculos y las semillas hacia la superficie, lo cual se evita en forma parcial con un enrejado que flota en el tanque. Esto permite la extracción del color y los taninos de los hollejos y las semillas. Cuando la fermentación se hace más lenta, el jugo se recircula desde el fondo del tanque a la parte superior del mismo. El vino se conduce a tanques cerrados en la bodega de almacenamiento donde, durante un lapso de 2 o 3 semanas, la levadura fermenta el remanente de azúcar. El vino se trata en la bodega para clarificarlo, mejorar el sabor y reducir el tiempo de añejamiento. Durante el tratamiento se deja reposar durante seis semanas para eliminar parte de la materia en suspensión, y luego se decanta para clarificarlo.[28] Se puede utilizar betonita, u otra tierra de diatomeas, para la clarificación, empleando de 20 a 185 g para cada 100 L de vino. También se forma un precipitado insoluble con el tanino. Se puede adicionar tanino extra y después decantar y filtrar a través de tierra de diatomeas, asbestos o pulpa de papel. El vino se lleva a estándares comerciales mezclándolo con otros vinos y mediante la adición de azúcar, ácidos o taninos. Como procedimiento normal se enfrían ciertos vinos para obtener ácido tartárico (argol) o tartrato ácido de potasio crudo, que es la principal fuente comercial del ácido tartárico y sus compuestos. Este tratamiento también hace más estable el vino. Empleando métodos de añejamiento rápidos es posible producir un buen vino dulce en cuatro meses. Los métodos utilizados son la pasteurización, la refrigeración, la luz solar, la luz ultravioleta, la ozonificación, la agitación y la aireación. El vino se puede mantener casi congelado durante tres semanas a un mes, y se le burbujea una pequeña cantidad de oxígeno. Luego, el vino se decanta, se clarifica y se vuelve a filtrar de la manera acostrumbrada. El comercio del vino es importante y está creciendo rápidamente en Estados Unidos.

[26] En muchas empresas modernas de Estados Unidos que elaboran vinos, estos tanques son aún más grandes y se construyen de concreto.

[27] También se puede utilizar metabisulfito de potasio o sodio y o bisulfito de sodio.

[28] Durante este periodo y el siguiente el vino nuevo sufre una serie complicada de reacciones, que dan lugar a la eliminación de componentes indeseables y al desarrollo del aroma, el bouquet y el sabor. Hay una oxidación, así como la precipitación de proteínas y argols, y la esterificación de los ácidos por los alcoholes. Algunas modificaciones de este proceso se presentan en "Chemical Technology. Key to Better Wines." *Chem. Eng. News*, 51 (27) 44 (1973); "Chemistry Concentrates on the Crape", *Chem. Eng. News*, 51 (26) 16 (1973).

Licores destilados

Varios productos fermentados, al ser destilados y añejados, producen licores destilados. La figura 31.6 muestra al diagrama de flujo para la obtención de whisky y ginebra, y la tabla 31.5 contiene estadísticas. El aguardiente se destila de vino o de la pulpa que se obtiene por decantación o colado. El whisky bourbon se obtiene por destilación y añejamiento de cerveza[29] procedente de una mezcla de granos con no menos de 50% de maíz. De modo semejante, el whisky de centeno debe tener 51% de centeno en el grano que se va a fermentar. El whisky escocés procede únicamente de Escocia y se produce de cebada seca con turba, lo que le da su sabor característico. Al estudiar el diagrama de flujo de la figura 31.6 y de las figuras 31.1 y 31.5, y la descripción de los mismos, así como los procedimientos de la figura 31.6 relativos a licores destilados, se verá que no se necesitan explicaciones adicionales. En las plantas destiladoras modernas el equipo es de acero con excepción de los alambiques, que son de cobre o acero inoxidable. Por ley, al añejamiento del bourbon o del whisky de centeno, de edad declarado en la etiqueta, debe hacerse en barricas de roble blanco carbonizado de aproximadamente 190 L. Éstas se almacenan a una temperatura entre 18 y 30°C de preferencia con humedad entre 65 y 79%, generalmente durante 1 a 5 años. Durante este tiempo, el contenido sufre evaporación, principalmente a través de los extremos de las duelas de los barriles. Debido a la mayor velocidad capilar y ósmosis de las moléculas de agua, que son más pequeñas que las de alcohol, aumenta el porcentaje de alcohol en el contenido del barril. El gobierno permite una merma de aproximadamente 8% el primer año, 4% el segundo año, 4% el tercer año y 3% el cuarto año. Si se exceden las mermas (es frecuente que suceda), el fabricante debe pagar un impuesto sobre el excedente, pero empleando los mejores barriles y las mejores condiciones de trabajo se cumplir con las mermas permitidas. El destilado de la columna de aguardiente tienen menos de 80°G.L. de contenido alcohólico y se diluye posteriormente al embarrilarse hasta 50 o 55°G.L. No es alcoholpuro sino que contiene pequeñas cantidades de muchos componentes, clasificados generalmente como congenéricos que reaccionan entre sí o con el alcohol, o por su absorción, catalizados por el carbonizado de la madera, para impartirle mejor sabor y aroma (bouquet) al whisky. Durante su añejamiento,e l whisky extrae color y otros productos de roble blanco carbonizado. Asimismo, durante el añejamiento del brandy y del ron suceden cambios similares. Aquí, como en otras divisiones de la fermentación industrial, la pericia y el conocimiento científico ayudan a producir un licor agradable. Por ley, el whisky debe fermentarse de grano integral, así que el germen (que incluye el aceite de maíz) y los hollejos se encuentran en suspensión en el licor que sale de la columna de cerveza durante la fabricación del whisky. El licor descargado como residuo se conoce como *slop o stillage* en inglés. al residuo líquido se le separa el contenido de sólidos que tienen valor comercial (véase la Fig. 31.6). La parte líquida se evapora al vacío y se añade a los sólidos, y la mezcla se seca en secadores rotativos calentados por vapor para producir grano de destilería, un valioso alimento para ganado.

[29]La levadura para esta fermentación se cultiva en presencia de ácido láctico para asegurar la cepa adecuada y obtener la calidad deseada del whisky.

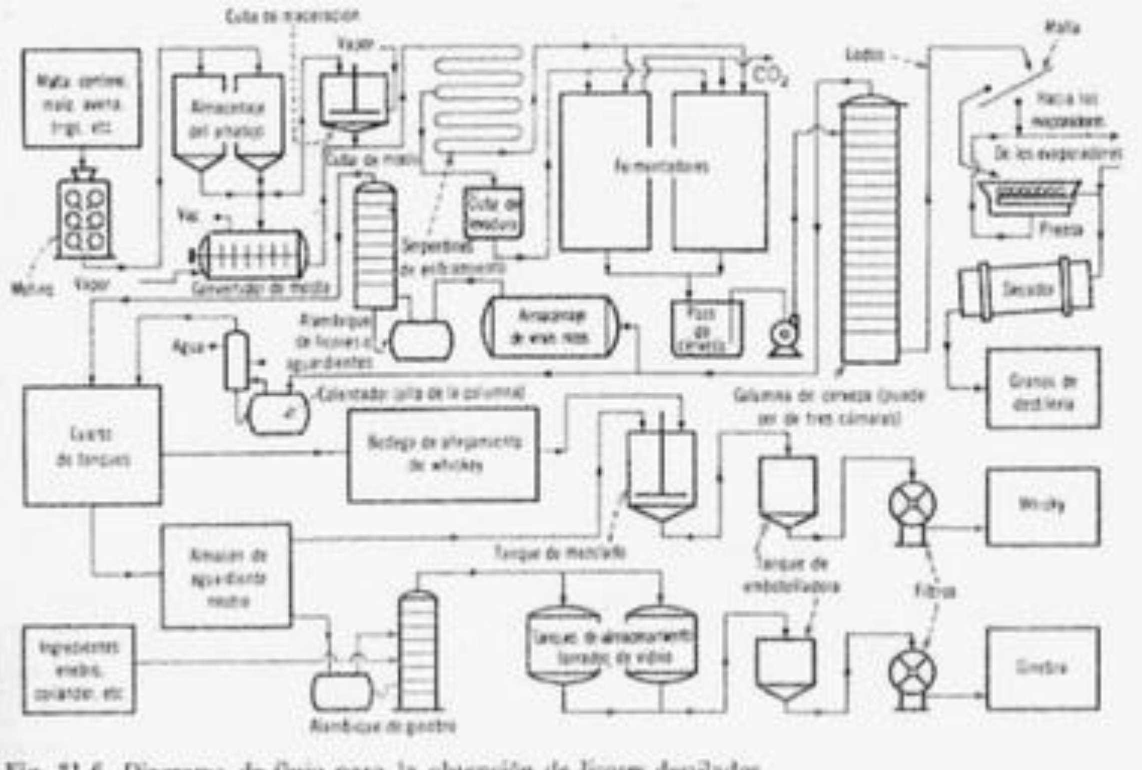


Fig. 31.6. Diagrama de flujo para la obtención de licores destilados.

Tabla 31.5 Producción neta de licores destilados en Estados Unidos (en miles de galones proof)

	1970	1975	1980
Whisky	112 882	140 518	103 560
Brandy	12 353	15 176	14 635
Ron	617	5 594	20 311
Ginebra	26 922	28 822	24 583
Vodka	20 079	33 483	26 958
Licores	85 639	83 580	97 519
Total	258 441	307 472	287 564

FUENTE: *Annual Statistical Review*, 1980 Distilled Spirits Industry: Distilled Spirits Council of the United States.

ALCOHOL BUTÍLICO Y ACETONA

Hasta la Primera Guerra Mundial, toda la acetona era producida mediante la destilación seca del ácido piroleñoso. La demanda en tiempo de guerra de acetona para la fabricación de pólvora sin humo le dio a Weizmann[30] la oportunidad de desarrollar un proceso de fermentación utilizando granos con almidón para la obtención de acetona y alcohol butílico. Así se organizó la compañía Commercial Solvents Corp., que cons-

[30]Brit. Patent 4845 (1915); U.S. Patent 1,315,585.

truyó y operó dos plantas en la zona productora de maíz para fermentar maíz empleando la bacteria *Clostridium acetobutilicum*. Sin embargo, esta fermentación producía dos partes de alcohol butílico por cada parte de acetona, pero con el desarrollo de lacas nitrocelulósicas de secado rápido, especialmente para la industria automotriz, no había mercado para el alcohol butílico producido. Las condiciones se invirtieron después, y el alcohol butílico se convirtió en la mercancía de mayor sonsumo y la acetona en el subproducto. La mayor venta de un producto y después de otro es una característica de la industria química, en la cual se produce más de una sustancia de un proceso y es reflejo de la demanda variable de una industria que crece dinámicamente. También se desarrollaron nuevos cultivos que se alimentan de melazas, que producían una relación de disolventes más deseable (aproximadamente 3 partes de alcohol butílico por cada parte de acetona). Los más altos costos de la melaza y los granos han vuelto incosteables los procesos de fermentación y han dado una posición dominante a los procesos sintéticos. Hoy, la acetona se produce al mismo tiempo que el fenol mediante el proceso de oxidación del cumeno o la deshidratación del alcohol isopropílico. La acetona se utiliza como disolvente y en la fabricación de plásticos. Se produjeron alrededor de 1×10^8 kg en Estados Unidos durante 1981.[31]

RIBOFLAVINA. La riboflavina se produjo comercialmente por primera vez como subproducto de la fermentación de acetona-alcohol butílico, pero con una concentración muy baja. Varios procesos biológicos muy mejorados se han sustituido con procesos sintéticos de menor costo.

VINAGRE Y ÁCIDO ACÉTICO

La oxidación bacteriana aerebia (con el género *Acetobacter*) del alcohol produce ácido acético diluido (8%), es otro procedimiento antiguo para obtener vinagre, una solución de ácido acético con sabor, al fermentar vino, sidra, malta o alcohol diluido. Si se fermenta alcohol puro diluido se obtiene ácido acético puro diluido. El rendimiento es de un 80 a 90% del teórico. Se tiene que suministrar aire,[32] como lo indican las siguientes fórmulas:

$$2C_2H_5OH + O_2 \rightarrow 2CH_3CHO + 2H_2O \quad 2CH_3CHO + O_2 \rightarrow 2CH_3COOH$$

Ya que éstas fórmulas son exotérmicas, escurre lentamente el alcohol a través del aparato permitiendo que el calor se disipe, o se recircula con enfriamiento especial. Si se fermentan cidra, malta o vino, el contenido de ácido acético del vinagre resultante rara vez excede de 5% debido a las limitaciones del contenido de azúcar; si la materia prima es alcohol diluido, el ácido acético puede llegar hasta un 12 a 14%, punto en el que la acidez evita que la bacteria continúe prosperando. Si se emplea jugo de fruta para obtener vinagre, se forman ciertos ésteres, que varían según la materia prima y le

[31] Key Chemicals, *Chem. Eng. News* 59 (45) 13 (1981).

[32] Demasiado aire causa pérdidas debido a más oxidación indeseable; *ECT*, 3a Ed., vol. 6 1979, pp. 150-173.

imparte sabores característicos. El ácido acético sintético se obtiene a partir de etilen o por tratamiento del metanol con monóxido de carbono.

ÁCIDO CÍTRICO

El ácido cítrico es uno de los ácidos orgánicos más flexibles. Su principal empleo es como acidulante en bebidas carbonatadas, mermeladas, jaleas y otros alimentos. También se utiliza mucho en medicamentos, incluyendo la fabricación de citratos y sales efervescentes. Sus usos industriales son relativamente menores, e incluyen al ácido acético como agente amortiguador secuestrante de iones y citrato tributil acético, un plastificante para resinas vinílicas. Compiten con el ácido acético otros ácidos orgánicos como el fumárico, el maleico y el adípico.

Con excepción de las pequeñas cantidades (menos del 7%) producidas de los desperdicios de frutas cítricas, el ácido citroco se elabora por fermentación aerobia[33] de azúcar mascabado o de azúcar de maíz, mediante una cepa especial del *Aspergillus niger*, de acuerdo con las investigaciones clásicas de Currie. Las reacciones completas son:

$$\underset{\text{Sucrosa}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O + 3O_2 \rightarrow 2C_6H_8O_7 + 4H_2O$$

$$\underset{\text{Dextrosa}}{C_6H_{12}O_6} + 1\tfrac{1}{2}\,O_2 \rightarrow \underset{\text{Ácido cítrico}}{C_6H_8O_7} + 2H_2O$$

La fermentación transforma el azúcar y la dextrosa, compuestos de cadena lineal, en cadenas ramificadas. Un proceso previo de fermentación en charola de poca profundidad se abandonó debido al procesamiento manual costoso y al desarrollo del proceso sumergido.

El proceso sumergido para la fabricación de ácido cítrico se explica en la figura 31.7, y se puede descomponer en secuencias coordinadas de conversiones bioquímicas que utilizan *A. niger* y varias operaciones unitarias y conversiones químicas. Se cultiva una cepa especial de *A. niger* partiendo de un tubo de ensayo hasta un tanque de semilla, o inoculación; el crecimiento puede tardar de 36 a 48 h. Para la descripción de los pasos secuenciales véase la figura 31.7.

Se han desarrollado cepas especiales de levadura, la *Candida guillier mondii* y la *Candida lipolytica*, para producir ácido cítrico. La *C. pilolytica*[34] lo produce a partir de parafina en un proceso continuo.

ÁCIDO LÁCTICO

El ácido láctico, ácido 2-hidroxipropiónico, es uno de los ácido más antiguos que se conoce. Es el principal componente ácido de la leche agria, de donde deriva su nombre, y se obtiene por la fermentación del azúcar de la leche (lactosa) por el *Streptococcus lactis*. Se produce comercialmente mediante fermentación controlada de las

[33] Currie, The Citric Acid Fermentation of *A. niger*, *J. Biol. Chem.* 31 15 (1917).

[34] U.S. Patent 4,014,742.

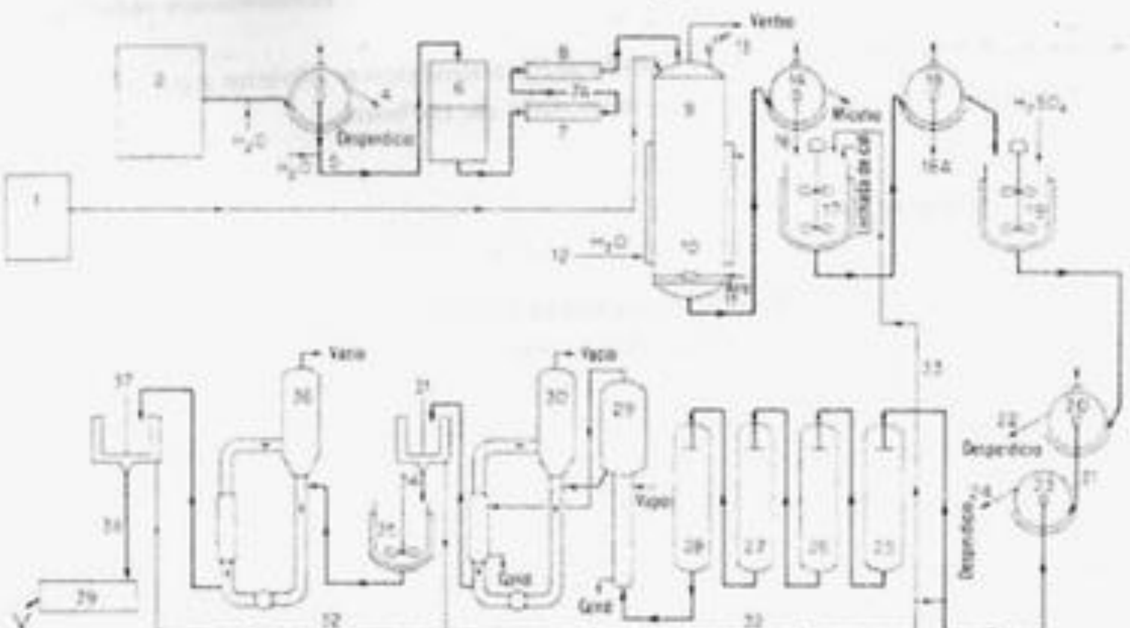


Fig. 31.7. Diagrama de flujo para la producción de ácido cítrico. La purificación del jarabe de dextrosa y glucosa es fundamental (números 5 al 8) y empieza por un filtro rotativo de vacío (3) para eliminar los sólidos suspendidos o precipitados después de la dilución parcial. Luego sigue una celda de intercambio iónico (6) para la eliminación de microelementos y un calentador de pasteurización de evaporación instantánea (7), un circuito de acumulación (7a) y un enfriador de jarabe (8). El jarabe se bombea al fermentador (9) y se inocula (1). Se hace el ajuste de pH y se añaden los nutrientes. El aire estéril (11) de los filtros y medidores de flujo se burbujea (10) dentro del fermentador (9). El proceso de fermentación para la fabricación de ácido cítrico consiste sencillamente en la conversión de una molécula de hexosa a una molécula de ácido cítrico de seis carbonos (9). La purificación y recuperación del ácido resultante es básicamente una aplicación del proceso cal-sulfúrico utilizado por primera vez por Scheele en 1784. Los métodos actuales empiezan por separar el micelio (14) del caldo, que contiene el ácido cítrico (16), tratarlo con un lechada de cal (17), separarlo por filtración y lavar el citrato de calcio resultante (18), y finalmente descomponer el citrato con ácido sulfúrico (19). El sulfato de calcio formado durante esta descomposición se filtra y constituye un desperdicio como subproducto (20,23). Las plantas más modernas actuales hacen estas tres filtraciones en alguna forma de filtro rotativo de vacío. La purificación ulterior del licor proveniente de la descomposición sulfúrica varía según el fabricante. Esta figura muestra un tratamiento con carbón granular en lechos fijos (25,26), seguido por lechos desmineralizadores que contienen resinas intercambiadoras de aniones y cationes (27,28). Los evaporadores de doble o triple efecto (29) alimentan un cristalizador (30) y una centrífuga (31). El licor madre se recircula dividiéndose para alimentar las celdas de carbón (32) o el tanque de tratamiento por cal (33). Los cristales de ácido cítrico húmedos se redisuelven (35) y se cristalizan al vacío (36). Luego se centrifuga (37), se seca (39), se clasifica por tamaño (40) y se empaca (41). El grado de pureza del azúcar inicial que se fermenta puede ser un factor en la determinación de la cantidad de purificación que será necesaria y si hay que recristalizar el producto final. (*Miles Laboratories, Inc.*)

hexosas de las melazas, el maíz y la leche. Los lactatos se obtienen por métodos sintéticos a partir del acetaldehído y del lactonitrilo, un subproducto de la operación del acrilonitrilo por Monsanto.[35] Sólo desde 1930 se elabora al ácido láctico en forma comercial empleado el suero, un subproducto de la leche. Alrededor de 1×10^8 kg de

[35]Synthetic Lactic acid, *Ind. Eng. Chem.* **51** (2) 55 (1964); *Chem. Eng.* **71** (2) 82 (1964).

suero seco se producen al año durante la fabricación de queso o caseína, y casi la mitad se desperdicia.[36] El grado técnico se utiliza para desencalar las pieles durante el curtido. Los grados comestibles se emplean principalmente como acidulantes de alimentos y bebidas. La pequeña cantidad restante se convierte en plásticos, disolventes y algunos otros productos químicos. El grado USP es un producto farmacéutico antiguo y bien establecido.

COMPUESTOS DIVERSOS

GLUTAMATO MONOSÓDICO. El ácido glutámico, un aminoácido, se puede preparar por medios sintéticos, pero los procedimientos químicos producen una mezcla racémica. Como sólo se desea la sal sódica del ácido L-glutámico, que se encuentra en estado natural, para mejorar el sabor de los alimentos, se necesita un paso costoso de purificación. El ácido L-glutámico se puede obtener directamente mediante la fermentación de carbohidratos con el *Micrococcus glutamicus* o el *Brevibacterium divaricatum*. Se han obtenido muchas patentes sobre variantes del proceso, ya que es uno de los compuestos de mayor volumen que se obtienen por fermentación.[37]

L-LISINA. La L-Lisina se puede formar por la acción de ciertos microorganismos sobre los carbohidratos. Los organismos usuales son el *Micrococcus glutamicus*, el *Brevibacterium flavum*, el *Corynebacterium acetoglutamicum* y el *Microbacterium ammoniaphilum*. Cada uno de estos organismos necesita condiciones especiales o aditivos específicos para producir con buenos rendimientos.

DIHIDROXIACETONA. La dihidroxiacetona ($HOCH_2COCH_2OH$) se obtiene mediante la fermentación de glicerina por la sorbosa bacterium.[38] Éste es un ingrediente de las lociones solares bronceadoras que producen un bronceado artificial. Es también valioso como producto químico intermedio y como catalizador de la polimerización butadieno-estireno. Los ésteres de ácidos grasos de los grupos hidroxilo son excelentes agentes emulsificantes.

PRODUCTOS FARMACÉUTICOS. La industria farmacéutica utiliza desde hace mucho tiempo la fermentación (biosíntesis) para fabricar algunos de los medicamentos más importantes. Vease el capítulo 40, donde se analiza la fermentación de antibióticos, productos biológicos, vitaminas y hormonas. El control de los microorganismos ofrece un agente importante de proceso químico así como ayuda en muchas reacciones químicas muy complicadas, muchas veces en forma más económica que las conversiones químicas puras. Esto es especialmente cierto para los complejos cambios estructurales necesarios para obtener derivados de hormonas esteroides naturales.

Se dan diagramas de flujo (Fig. 40.5) para tres importantes antibióticos, la penicilina, la estreptomicina y la eritromicina. Hay métodos químicos de síntesis en el capítulo 40 para la riboflavina, así como procesos de fermentación.

[36]Fermentation Process Turns Whey into Valuable Protein, *Chem. Eng.* **82** (6) 36 (1975).
[37]Gutcho, *Chemicals by Fermentation*, Noyes, Park Ridge, N.J., 1973.
[38]U.S. Patent 2,948,658.

ENZIMAS

En las tablas 31.1 y 31.6 se enumeran ciertas enzimas, que son catalizadores formados en las células vivientes de plantas y animales, esenciales para que se produzcan ciertas reacciones bioquímicas específicas en las células vivas. Las enzimas se pueden clasificar por tipo de actividad.[39]

Función catalítica	Nombre
Oxidación-reducción	Oxidorreductasas
Transferencia de grupos	Transferasas
Hidrólisis	Hidrolasas
Eliminación de grupo	Liasas
Isomerización	Isomerasas
Unión de moléculas	Ligasas

Se han extraído y purificado más de 3 000 enzimas. Generalmente se puede almacenar una enzima seca y fría durante varios meses y aun años, pero en solución puede perder su poder catalítico en minutos u horas. Los esfuerzos para estabilizar la capacidad catalítica de las enzimas han dado por resultado su inmovilización sobre un soporte firme que las hace más resistentes a los cambios de pH y temperatura. Cuando se encuentra inmovilizada, una enzima puede permanecer activa durante meses, aun suspendida en agua. Hay varios métodos disponibles para inmovilizar las enzimas; el más antiguo es la absorción sobre una resina intercambiadora de iones, pero durante el uso, la enzima entra lentamente en disolución. Para eliminar pérdidas durante su empleo, la enzima se puede unir intermolecularmente con el soporte, ligar mediante covalencia a la superficie de un soporte químicamente reactivo, o ser atrapada entre los intersticios de polímero por copolimerización con un monómero adecuado.

Las amilasas son las más importantes de las carbohidrasas. Unas de las aplicaciones más novedosas es el empleo de la isomerasa de glucosa para transformar la glucosa en fructosa. Las enzimas se obtienen muchas veces por fermentación sumergida a partir del licor de lixiviación de maíz y almidón. Esta mezcla, después de una esterilización y enfriamiento adecuados, se inocula con *Bacillus subtilis* y se fermenta. Se produce comercialmente más amilasa que cualquier otra enzima.

[39]ECT, 3d ed., vol. 9, 1980, pp. 148–224.

Tabla 31.6 Enzimas industriales típicas vendidas actualmente

Enzima	Uso
Proteasas	Fabricación de quesos
	Digestivos
	Suavizadores para carne
	Estabilizadores al frío para cervezas
	Fabricación de jarabes a partir de cereales
	Fabricación de pieles
Carbohidrasas	Hidrólisis del almidón
	Inversión de la sacarosa
	Clarificación de zumos de grutas y vinagres
Nucleasas	Control de sabor
Enzimas hidrolíticas	Destrucción de componentes tóxicos o indeseables en los alimentos
Oxidasas	Prevención de la oxidación y control de color en productos alimenticios
	Diagnósticos clínicos

FUENTE: *CHEMTECH*, 3 677 (1973); 4 47, 309, 434 (1974).

REFERENCIAS SELECTAS

Cheremisinoff, N. P.: *Gasohol for Energy Production*, Ann Arbor Sci. Publ., Ann Arbor, 1979.

Duffy, J. I.: *Chemicals by Enzymatic and Microbial Processes*, Noyes, Park Ridge, N.J., 1980.

Hoffman, E. J.: *Azeotropic and Extractive Distillation*, Interscience, New York, 1964.

Horsley, L. H.: *Azeotropic Data III*, ACS, Columbus, Ohio, 1973.

Gutcho, S. J.,: *Chemicals by Fermentation*, Noyes, Park Ridge, N.J., 1973.

Gutcho, S. J.: *Immobilized Enzymes*, Noyes, Park Ridge, N.J., 1974.

Peppler, J. J. and D. Perlman (eds.): *Microbial Technology*, 2d ed., vols. I and II, Academic, New York, 1979.

Pitcher, W. H.: *Immobilized Enzymes for Food Processing*, CRC Press, Boca Raton, Fla., 1980.

Reed, G.: *Enzymes in Food Processing*, 2d ed., Academic, New York, 1975.

Wang, D. I. C. et al.: *Fermentation and Enzyme Technology*, Wiley, New York, 1974.

Webb, A. D. (ed.): *Chemistry of Winemaking*, ACS, Columbus, Ohio, 1975.

Whitaker, J.: *Principles of Enzymology for the Food Scientist*, Marcel Dekker, New York, 1972.

Whitaker, J. (ed.): *Food Related Enzymes*, ACS, Columbus, Ohio, 1975.

Zaborsky, O. R.: *Immobilized Enzymes*, CRC Press, Boca Raton, Fla., 1973.

Capítulo 32

Productos químicos derivados de la madera

Cada año se cortan casi 200×10^6 t de madera de los bosques de Estados Unidos.[1,1a] Aproximadamente 50×10^6 t se descartan, como copas de árboles, tocones, raíces o troncos en malas condiciones. La mitad de la madera en tronco se convierte en tablones, postes y productos de madera similares. Lo restante se convierte en pulpa y papel. Los procesadores de madera la clasifican en dos grupos, (1) maderas duras provenientes de árboles que cambian de follaje y (2) maderas blandas, obtenidas de coníferas. La dureza o suavidad real de la madera no tiene importancia. La madera es un recurso renovable espléndido y muy valioso, pero se desperdician cantidades enormes de madera. Hay sugerencias[2] de que la biomasa se debe utilizar como cualquier otro producto valioso: todo se debe vender con la excepción del sonido del árbol cuando cae. Muchos nuevos productos son viables técnicamente pero no en forma económica.

La falta de utilización de los productos de madera se debe a la complejidad del material, la no integración de las compañías madereras con las químicas y las de pulpa, el poco interés de las procesadoras en fabricar y vender los subproductos, lo escaso de la tecnología química, y la forma tan diluida en que se encuentran muchos de los subproductos. Desde que las leyes de protección ambiental prohíben la descarga de productos de desperdicio de las fábricas de pulpa en los ríos, hay verdadero interés en utilizar los desperdicios aun cuando la mayor parte es como combustible. Conforme aumenta el precio de los productos de petróleo, hay mayor incentivo para emplear los productos químicos derivados de la silvicultura, pero los procesos químicos son más complejos que los de la petroquímica. Sin embargo, el uso de la madera para combustible no es deseable.

La parte firme de la madera tiene más del 50% de materia orgánica.[3] Es una mezcla de tres diferentes grupos de polímeros: (1) celulosa, que constituye aproximadamente el 45% del peso seco en una disposición ordenada de cadenas de polímeros de glucosa de alto peso molecular, muy valiosa como fibra; (2) hemicelulosa (20 a 25%)

[1] t = 1000 kg.

[1a] Goldstein, *Organic Chemicals from Biomass*, CRC Press, Boca Raton, Fla., 1981, Chap. 1.

[2] Myerly, Nicholson, Katzen, and Taylor, The Forest Refinery, *CHEMTECH* 11 (5) 186 (1981).

[3] Browning (ed.), *Chemistry of Wood*, Wiley-Interscience, New York, 1963.

en una disposición desordenada de varios polisacáridos que únicamente se pueden emplear económicamente como combustible, (3) lignina (20 a 25%), aglutinante de las fibras de celulosa que es un complejo polímero amorfo polifenólico. La madera también contiene productos químicos extraíbles con disolventes inertes. Estos productos extraíbles varían según la especie del árbol y el lugar donde se encuentre el árbol: constituyen del 5 al 25% del peso y comprenden varias clases de productos químicos. En la tabla 32.1 podemos ver los valores promedio de los componentes de la madera en Estados Unidos. Los pentosanos son aldopentosas formados por la hidrólisis de polisacáridos de alto peso molecular.

Hay un gran potencial para empleos industriales novedosos; sin embargo, sus procesos químicos no son fáciles. Urge su uso como combustible.[4] Una tonelada de madera verde o de corteza proporciona 18 986 MJ durante su combustión. Debido a que uno de los principales problemas para el empleo de la madera es la recolección y su transporte hasta el sitio donde su utilizará, es muy atractivo emplear el desperdicio de madera en los aserraderos o las fábricas de pulpa, en donde ya se realizaron esas tareas. Las fábricas de pulpa obtienen más del 40% de sus requerimientos energéticos de residuos de madera, y este porcentaje va en aumento. Como la industria de la pulpa y el papel es el mayor consumidor de combustóleo para fabricación, el ahorro es importante.

La obtención de productos químicos de madera no es nuevo. El potasio de las cenizas de madera y el tanino de las castañas fueron el apoyo principal del comercio entre las colonias estadounidenses y la república durante dos siglos.

DESTILACIÓN DE LA MADERA DURA

El carbón de madera tenía gran valor en la antigüedad. Los egipcios utilizaban el ácido piroleñoso, obtenido por la destilación de madera dura, para embalsamar. Antes de que la química orgánica sintética se consolidara, la destilación destructiva de madera dura proporcionaba algunos productos químicos industriales de importancia,[5] entre los que se pueden citar la acetona, el ácido acético y el metanol (aún conocido como alcohol de madera). El carbón de madera es un excelente combustible, muy apreciado porque arde sin humo y se utiliza mucho para cocinar al aire libre. Se producen aproximadamente 320 000 toneladas de carbón de madera al año en Estados Unidos a partir de alrededor de 1.4×10^6 t de madera sin valor comercial. La acetona se obtenía antes de la destilación seca de acetato de calcio proveniente de ácido acético derivado de madera, pero hay fuentes mejores y más económicas en la actualidad.

[4]Tillman, Sarkanen, and Anderson, *Fuels and Energy from Renewable Resources*, Academic, New York, 1977; Vogt, *Energy Conservation and Use of Renewable Energies in the Bio-Industries*, Pergamon, Oxford, 1981.

[5]Goldstein, op. cit., chap. 5.

Tabla 32.1 La composición de la madera

	Maderas blandas, %	Maderas duras, %
Holocelulosa	66	76
α-celulosa	45	49
Pentosanos	8.3	19.5
Lignina	27	21

FUENTE: *Chemistry in the Utilization of Wood*, Pergamon, Oxford, 1967.

SUMINISTROS NAVALES

PRODUCTOS Y ECONOMÍA. Ya pasaron los días de los barcos de madera, pero el empleo del alquitrán y la resina en la Marina originó el nombre de suministros navales a los productos que se extraían de varias especies de pinos. Las gomas de uso naval (resinas ácidas y aguarrás) se obtienen de la goma (oleorresina) recolectada del sangrado de árboles de pino. Esta fuente está disminuyendo en importancia por su gran necesidad de mano de obra. Los suministros navales de madera (resina y aguarrás) se obtienen por extracción con disolventes inertes de los tocones de pinos. Los sulfatos de uso naval (resina, aguarrás y ácidos grasos) se obtienen de un subproducto de la fabricación de pulpa kraft (Cap. 33). Las resinas ácidas son principalmente biterpenos monocarboxílicos y la resina es una mezcla natural de resinas ácidas. El aguarrás es una mezcla de monoterpenos. La figura 32.1 muestra una fábrica para fraccionar aguarrás.

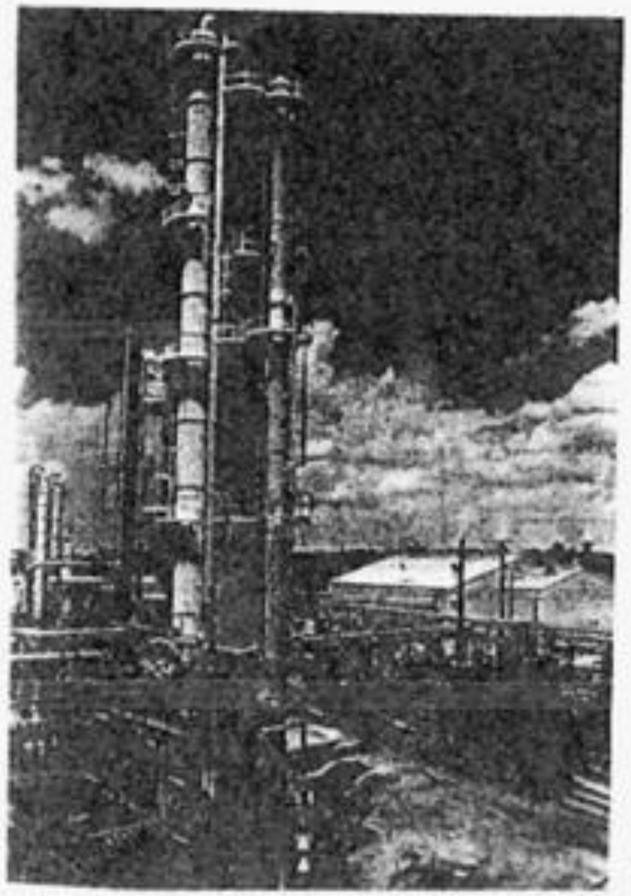


Fig. 32.1. Planta de destilación fraccionada de aguarrás localizada en Jacksonville, Florida. Es capaz de fabricar más de 36 000 t anuales. La materia prima básica, aguarrás crudo de fábricas de papel kraft, se divide primero en α-pineno y β-pineno. Estos compuestos se transforman luego en muchos productos, como aceites de pino, aceites de resina y productos químicos para perfumería, saborizantes y usos farmacéuticos (*Glidden-Durkee Division of* [illegible]

Tabla 32.2 Consumo de suministros navales (en miles de toneladas métricas)

	Aguarrás			Resina		
	1973	1978	1979	1973	1978	1979
Productos químicos y hule	71 364	81 084	81 228	135 558	85 346	83 355
Goma éster y resinas sintéticas	—	—	—	62 727	54 949	63 172
Pintura, barniz y laca	136	106	67	11 818	4 582	5 105
Papel y aprestos para papel	182	—	—	81 818	109 273	83 087
Otros	590	1270	1 009	12 273	21 105	16 1901
Total	72 272	82 460	82 304	304 194	275 255	250 909

FUENTE: *U.S. Agricultural Statistics*, 1981.

Las fuentes y la producción anual de suministros navales se encuentran en la tabla 32.2 y la figura 32.2. La principal fuente es la industria de pulpa kraft. La producción anual de estos materiales ha permanecido casi constante durante algunos años, pero los usos finales de estos materiales han cambiado drásticamente. La figura 32.3 muestra el diagrama de flujo para la obtención de suministros navales a partir de tocones con la distribución normal de los productos. Los suministros navales se exportaban a Inglaterra desde 1608, provenientes originalmente de Nueva Inglaterra, y después de Carolina del Norte y Georgia. Florida y Georgia son actualmente los principales productores de goma de aguarrás en Estados Unidos pero, comparada con otras fuentes, la producción de goma es pequeña.

PRODUCCIÓN DE SUMINISTROS NAVALES

Gomas oleorresínicas. La goma se obtiene de los pinos haciéndoles unos cortes o ranuras que a veces se tratan químicamente, y recolectando después a mano la goma

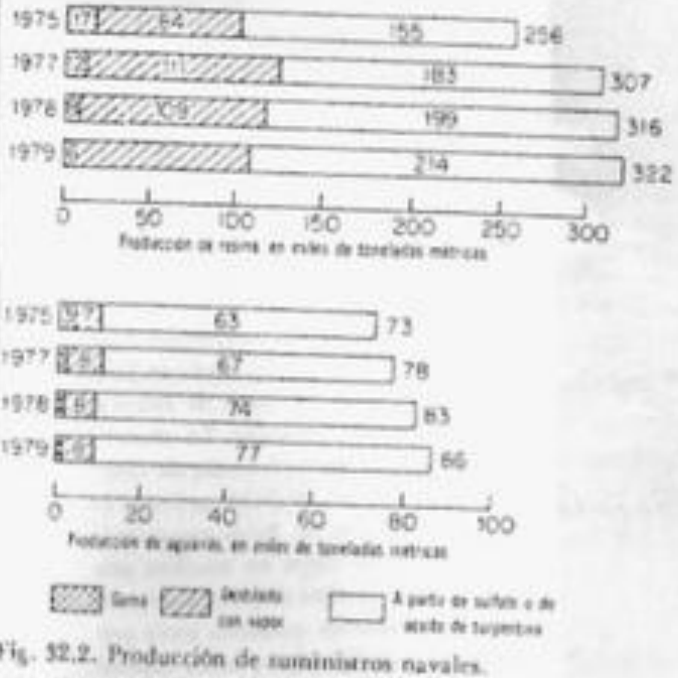


Fig. 32.2. Producción de suministros navales.

que exuda, procedimiento que es lento y costoso. La separación es por destilación con vapor.

Proceso con vapor y disolvente. Como materia prima se utilizan los tocones de los bosques de pinos ya talados y madera de desperdicio. La figura 32.3 muestra los pasos esenciales:

La madera se muele primero en una troceadora y después se reduce a astillas en una desmenuzadora.

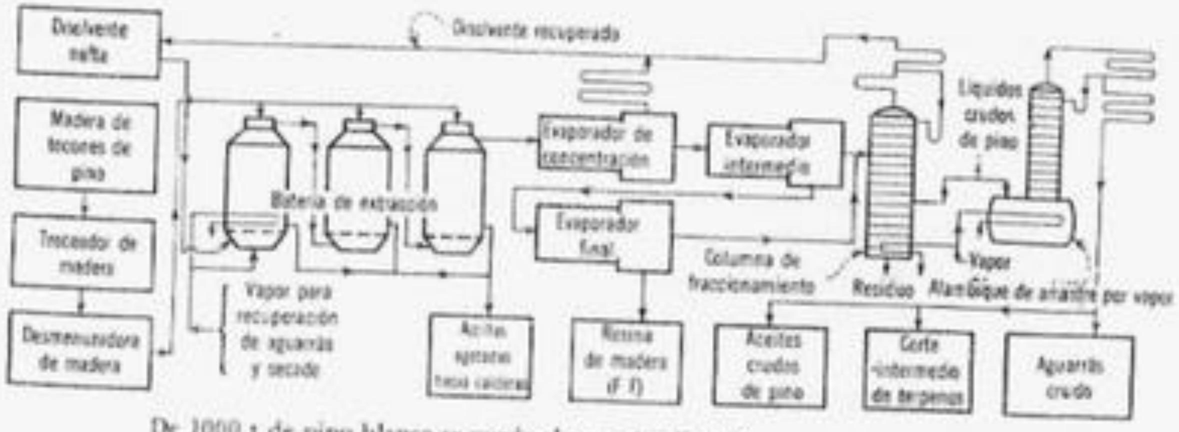
Las astillas se cargan a una batería de extractores donde se depositan sobre el fondo falso, debajo del cual se admite vapor vivo a presión al final del ciclo de carga para recuperar los disolventes. Los extractores se construyen con aleaciones de acero inoxidable resistentes a los ácidos que operan a presiones de 446 a 584 kPag.

El disolvente (seleccionado para que se separe fácilmente del aguarrás) extrae el aceite de las astillas a contracorriente. El disolvente puede ser nafta o una fracción de petróleo de punto de ebullición de 93 a 116 °C. Se drena el disolvente caliente, y el material residual que está sobre las astillas se extrae por destilación subsiguiente con vapor. Las astillas se utilizan como combustible.

La mayor parte del disolvente se recupera del aguarrás, el aceite de pino y las resinas en un evaporador de concentración.

El residuo del primer evaporador se envía a un evaporador intermedio. Los vapores de este último ascienden a la parte superior de la columna continua de fraccionamiento, y el residuo se envía al evaporador final.

Los vapores de éste se combinan con los del evaporador intermedio antes de entrar a la columna de fraccionamiento.



De 1000 t de pino blanco se puede obtener (en litros):

Aguarrás, 155-167 °C	21 910	Aceites de pino	20 790
Terpeno intermedio*	11 250	Brea	2 250
		Total de aceites crudos	56 185

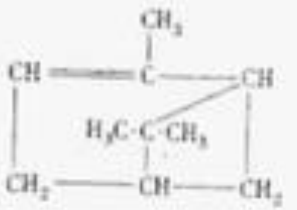
Se incluyen los hidrocarburos p-metano, dipenteno, p-cimeno, terpineno y terpinoleno.

Fig. 32.3. Diagrama de flujo de la producción de resina de madera y aguarrás por extracción con vapor y disolvente.

El residuo del tercer evaporador es la resina cruda que se puede tratar con disolventes selectivos y algunos absorbentes como tierra de batán para obtener resina de color claro.

La columna continua de fraccionamiento separa los aceites de pino y el aguarrás de la última parte del disolvente. Los aceites de pino de la columna continua se separan en tres fracciones en un alambique intermitente que proporciona aceite de pino crudo, un corte intermedio de terpenos y aguarrás crudo. El fraccionamiento cuidadoso de estos tres cortes rinde muchos productos comercializables.

Aguarrás. El aguarrás es una mezcla de compuestos orgánicos conocidos como terpenos. Un ejemplo, y además el mayor componente, es el α-pineno.[6]



Originalmente se utilizaba como pintura de secado rápido y adelgazador de barnices pero, indeseable por su fuerte olor, el aguarrás se ha sustituido casi por completo por fracciones volátiles del petróleo (VM&P, Nafta para fabricantes de barnices y pinturas). Las grandes oscilaciones entre exceso y faltante han impedido el desarrolló de la industria.

Aguarrás de pulpa, de sulfato. Los gases que salen de los digestores de pulpa kraft (sulfato) contienen aguarrás y aceite de pino. Cuando se condensan los gases se obtienen de 8 a 40 litros de aceite por tonelada de pulpa producida. Este aceite contiene del 50 al 60% de aguarrás y del 10 al 20% de aceite de pino, que generalmente se separan por destilacion. El aguarrás está contaminado con mercaptanos odoríferos que se eliminan con sustancias ligeramente oxidantes, como hipoclorito de sodio o por disolución en etilendiamina.

El aceite de pino se puede obtener fraccionando los extractos de tocones de pinos, pero alrededor de la mitad es "sintético", hecho por conversión del α-pineno contenido en el aguarrás a α-terpineol, usando ácido mineral. Con más tratamiento se obtiene hidrato de terpino, un producto farmacéutico. El aceite de pino es aromatizante y bactericida en limpiadores caseros, aromatizante para otros productos diversos, así como agente de flotación; también se utiliza en el procesado de fibras textiles.

Las resinas politerpínicas de peso molecular bajo se utilizan en cintas adhesivas, adhesivos, gomas de mascar y para lavado en seco. Hay aprestos para papel que se obtienen pirolizando los α-pinenos y los β-pinenos del aguarrás.

El toxafeno, un valioso insecticida, se elabora por clorinación de un terpeno del aguarrás. Su utilización se ha restringido mucho recientemente.

Hay gran cantidad de saborizantes y fragancias que se pueden obtener por fraccionamiento del aguarrás y por tratamiento químico de estas fracciones. Se pueden

[6]Terpenes, ECT, 2d ed., vol. 14, 1969, p. 803.

incluir los aceites esenciales sintéticos de limón, lima, yerbabuena, menta verde y nuez moscada; como semisintéticos tenemos linalol, citrocelol, geraniol, mentol y las iononas.[7] También se han preparado algunas fragancias y sabores completamente nuevos. El aguarrás es mucho más valioso como materia prima que como disolvente.

Resina. La resina se obtiene tanto de la extracción de tocones como del procesamiento del aceite de turpentina. La disponibilidad de tocones viejos está disminuyendo constantemente, así como aumenta la competencia con la resina del aceite. La demanda de ésta se espera que llegue de 220 000 t en 1979, a 283×10^6 t en 1989.[8] La resina contiene principalmente resinas biterpénicas como al abiético y el pamárico. Las resinas se modifican generalmente antes de someterse a hidrogenación, esterificación, reacción con formaldehído o ácido maleico y otros procesos similares. El empleo de la sal sódica de la resina en el jabón amarillo para lavandería casi ha desaparecido. Su principal utilización es como agente de apresto para papel en forma de sal de aluminio precipitado. Esterificada, se conoce como goma éster, ingrediente de algunos barnices. La resina también se emplea en promotores de adhesividad, adhesivos, gomas de mascar y recubrimientos.

ACEITE DE TURPENTINA (Tall oil). Es el nombre genérico que se da al aceite obtenido por acidificación del licor negro, residuo de los digestores de pulpa de madera (kraft). Durante el proceso se disuelven las grasas, los ácidos grasos, la resina y las resinas ácidas contenidas en la madera de pino en forma de sales sódicas. Cuando el licor negro se concentra para poder recuperar parte de su valor químico y energético, las sales se vuelven insolubles y se pueden eliminar con la nata. La espuma café obtenida se acidifica con ácido sulfúrico,[9] convirtiéndola en un líquido al que se le da el nombre de aceite de turpentina. El nombre en inglés *Tall oil* viene del sueco "talloja", aceite de pino, y se utiliza para no confundirlo con el aceite de pino obtenido por destilación de la madera y que ya se encuentra en el mercado. Por fraccionamiento al vacío se separa el material crudo en sus componentes. Los ácidos grasos del aceite de turpentina siguen gozando de ventas altas porque, junto con otras propiedades buenas, son los ácidos orgánicos más baratos que hay. En Estados Unidos la capacidad de fraccionamiento del aceite de turpentina fue de 860 000 t anuales en 1982.[10] La utilización de este material reduce los desperdicios y la contaminación de los ríos. Por medio del fraccionamiento se pueden obtener diferentes composiciones. El aceite de turpentina es la principal fuente de aguarrás. Sus ácidos grasos son, principalmente, ácidos C_{18} normales, con 75% de mono y bi-insaturados, y cantidades menores de componentes saturados y tri-insaturados. Las resinas alquidálicas representan el principal mercado (20%) para el aceite de turpentina y su mayor competidor es el aceite de soya. Se emplea del 7 al

[7]Zinkel, Chemicals from Trees, *CHEMTECH* **5** (4) 238 (1975).

[8]Naval Stores Markets on Hold during Recession, *Chem. Eng. News* **60** (21) 30 (1982).

[9]Continuous Tall Oil Route Saves on Power and Labor, *Chem. Eng.* **79** (2) 76 (1972); How to Increase Tall Oil Output, *Chem. Eng. Prog.* **69** (9) 50 (1973); Drew, Maximizing Tall Oil Recovery, *Chem. Eng. Prog.* **72** (6) 64 (1976).

[10]Turmoil in the Market for Tall Oil Derivatives, *Chem. Week* **129** (12) 29 (1981); Layman, Naval Stores Markets on Hold during Recession, *Chem. Eng. News* **60** (21) 30 (1982).

10% en la fabricación de jabón. Hay gran cantidad de otros usos, como impermeabilizantes, ácidos diméricos, resinas poliamídicas para tinta de imprenta, adhesivos, detergentes y emulsificantes agrícolas, para mencionar algunos. El precio es de unos 45 centavos de dólar el kilogramo.

LIGNINAS Y LIGNOSULFONATOS. Las ligninas constituyen la mayor parte del contenido no celulósico de la madera. Los procedimientos más nuevos de laboratorio proporcionan lignina de buena calidad con pesos moleculares de 200 a 1000, pero la lignina del proceso kraft tiene un peso molecular de 1000 a 50 000 y se altera químicamente por sulfonación. Durante años se sabe que esto podría ser una importante fuente de productos químicos benzoicos, pero el desarrollo ha sido lento.[11] En la actualidad se utiliza principalmente como combustible, pero conforme el petróleo se vuelve más escaso y caro empiezan a aparecer proposiciones y fábricas para usar este material. Hay uno de esos procesos[12] que emplea hidrocraqueador en lecho fluidizado y desalquilación para producir fenoles y benceno.

Los derivados de la lignina, la lignina álcali sulfonada y el sulfito lignosulfónico, se emplean para aumentar la recuperación terciaria de petróleo en pozos petroleros agotados,[13] desplazando algunos detergentes sintéticos más costosos. Éste podría ser un mercado enorme.

Los procesos de fabricación de pulpa de altos rendimientos y los métodos de blanqueo más eficientes dejan mucha más lignina en el papel, por lo que es una de las aplicaciones más económicas. La composición de la lignina y su peso molecular varían según la especie de madera empleada. La tecnología química sobre la fragmentación de moléculas grandes para producir pequeñas no está tan desarrollada como la utilizada para la producción de moléculas grandes a partir de las de menor tamaño. Esto impide el progreso en el desarrollo de procesos económicos para el empleo de la lignina.

A pesar de estas dificultades, algunos productos fabricados con lignina son rentables. La vainillina se obtiene del licor sulfítico residual, pero la oferta excede enormemente a la demanda a pesar de los bajos rendimientos. El dimetilsulfuro, el dimetil sulfóxido (DMSO) y el metil mercaptano encuentran pequeños pero importantes mercados. Los licores alcalinos residuales y los lignosulfonatos se venden como estabilizadores de polvo, estabilizadores de emulsiones asfálticas, aglutinantes para varias sustancias, aditivos para la perforación de pozos, etc., pero el principal uso es como combustible para fábricas de pulpa.

HIDRÓLISIS DE LA MADERA

La madera, el desperdicio de papel y los desperdicios municipales contienen celulosa convertible en azúcar que se puede fermentar para obtener etanol, un combustible para motores de combustión interna potencialmente importante. Este proceso continúa atrayendo la atención porque se utilizan materiales de deshecho en lugar de alimenticios. El proceso se desarrolló primero en Alemania durante la Primera Guerra Mundial y ha continuado desarrollándose desde entonces. En 1941 había ya 30 plantas en diferentes partes del mundo trabajando con buenos resultados en la producción de alcohol por hidrólisis en soluciones débiles de ácido sulfúrico o clorhídrico seguido de fermentación. En la URSS hay plantas en operación. La celulosa es considerablemente más valiosa (44 centavos de dólar por kilogramo) que la glucosa (7 centavos de dólar el kilogramo) o el etanol, así que únicamente fuentes inadecuadas para la producción de papel pueden considerarse para materias primas. La paja, el aserrín, las mazorcas de maíz, etc., son posibilidades.

[11]Sarkanen and Ludwig, *Lignins*, Wiley-Interscience, New York, 1971; Graff, *Chem. Eng.* 89 (26) 25 (1982).

[12]Lignin Conversion Process Shows Promise, *Chem. Eng. News* 58 (44) 35 (1980).

[13]Wood Chemicals Inject New Life into Tired Oil Wells, *Chem. Week*, 124 (25) 65 (1979).

Anteriormente, todos lo estudiosos indicaban que la totalidad de los procesos eran antieconómicos en Estados Unidos, pero los aumentos en el costo del petróleo han hecho revivir el interés y parece que procesos financieramente competitivos están a punto de aparecer.[14] Los procesos se han mostrado en cambio constante, como se ve en las descripciones de las citas bibliográficas, y los procesos comercialmente definitivos aún no se determinan.

La hidrólisis para obtener glucosa se puede efectuar con ácidos sulfúrico o clorhídrico, débiles o fuertes, o con cualquier enzima que funcione a temperatura alta y baja sobre celulosa separada o sin separar. La conversión de la celulosa presente varía de 50% a más de 90%, y el tiempo necesario para la conversión es sumamente variable. La solución alcohólica obtenida antes de la rectificación varía desde 2% a más o menos 12%. Para mantener los costos del proceso dentro de lo razonable se necesita cuando menos un 5% de contenido alcohólico. Para hacer que los agentes hidrolizantes reaccionen con la madera se necesita un contacto eficiente con la masa total; por eso se están probando sistemas a presión y técnicas de explosión con prensas de tornillo. La utilización de los subproductos es importante también. Las melazas para alimentos del ganado y la lignina adecuada para la fabricación de plásticos están por producirse y hay algunas proposiciones para instalaciones diseñadas para fabricar estos jarabes y sólidos en lugar de etanol. Sería muy deseable convertir hemicelulosas en azúcares fermentables y hay algunos procesos que lo pueden hacer. La figura 32.4 muestra un diagrama de flujo para un proceso demostrado recientemente que fue concebido para fabricar alcohol diluido (conocido comúnmente como "cerveza").

Las maderas duras, cuando se utilizan para hacer papel por el proceso de sulfito, proporcionan licores residuales que contienen hasta 5% de azúcares, principalmente xilosa y arabinosa; las maderas blandas rinden tan sólo alrededor de 2% de azúcares, en su mayor parte manosa con hexosas y pentosas mezcladas. Después de reducir el contenido sulfítico del licor residual mediante arrastre con vapor, se añade $(NH_4)_2HPO_4$ para estimular el crecimiento de la levadura, se ajusta el pH y la mezcla se añade a un fermentador continuo inoculado con *Candida utilis* (también conocida como *Torulopsis*

[14]Hsu, Ladisch, and Tsao, Alcohol from Cellulose, *CHEMTECH* 10 (5) 315 (1980); Emert and Katzen, Gulf's Cellulose to Ethanol Project, *CHEMTECH* 10 (10) 610 (1980); Emert, Katzen, and Kaupisch, Economic Update on the Gulf Cellulose Alcohol Process, *Chem. Eng. Prog.* 76 (9) 47 (1980); Remirez, Wood-to-Ethanol Methods Edge Closer to Fruition, *Chem. Eng.* 88 (2) 51 (1981); Berry, Ethanol from Wood, *Chem. Eng.* 88 (12) 62 (1981); Worthy, Cellulose-to-Ethanol Projects Losing Momentum, *Chem. Eng. News* 59 (49) 35 (1981).

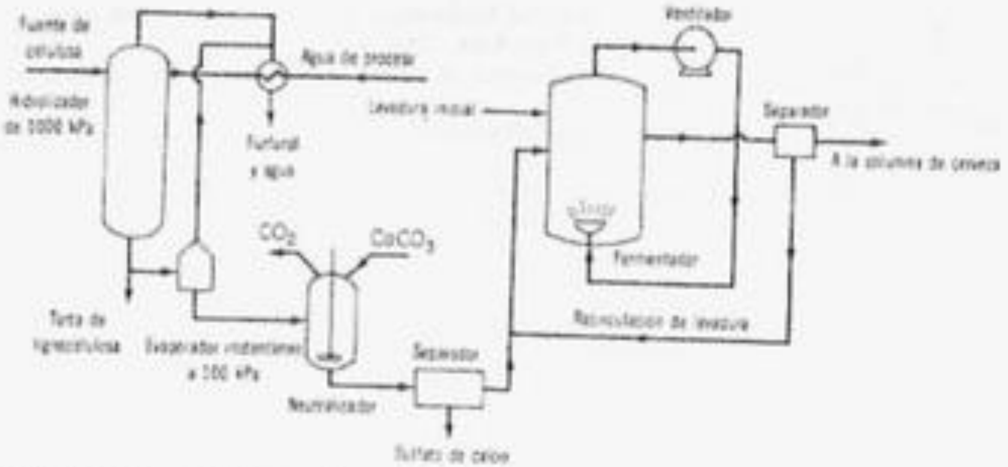


Fig. 32.4. Etanol a partir de madera.

utilis), que es la levadura. Entonces empieza una fermentación aerobia que se controla a una temperatura de 32 a 38 °C mediante serpentines de enfriamiento o con un cambiador de calor externo. Se forma gran cantidad de espuma. Los fermentadores son enormes, de 8 m de diámetro por 4.3 m de altura. El licor de fermentación, que contiene alrededor de 1% de sólidos de levadura, se va sacando a la misma velocidad que se está añadiendo la alimentación y se concentra a 8% mediante centrifugación. Lavando y centrifugando repetidas veces se eleva el contenido de sólidos a 15%. Este material se pasteuriza y se seca por medio de secadores de tambor o de rocío. El material obtenido se conoce como levadura de tórula y contiene alrededor del 47% de proteína y un alto porcentaje de vitaminas. Constituye un excelente alimento para animales equiparable a la leche y a la carne.

Durante el proceso al sulfito para producir pulpa, se forman azúcares por la hidrólisis de los componentes de la madera, que se disuelven cuando se producen las fibras utilizables para hacer papel. Aproximadamente el 65% de estos azúcares se puede fermentar para obtener alcohol. Esto equivale a más o menos el 1 al 2% del licor sulfítico residual. Primero, este licor se separa de la pulpa y se acondiciona para ser fermentable.[15] Después de enfriarlo a 30 °C y añadir cal (para ajustar el pH a 4.5) y nutriente de urea; el licor se bombea hasta los fermentadores, donde se fermentará. Se destila el alcohol y se rectifica. En Suecia, todo el alcohol (y muchos de sus derivados) se obtiene de licores sulfíticos residuales, incluso las bebidas alcohólicas y, durante la guerra, el alcohol se empleó como combustible de motores.

La xilosa y el xilitol que se obtienen de madera encuentran un pequeño mercado como endulzante para diabéticos.

PRODUCTOS EXTRACTIVOS Y DE CONVERSIÓN DE LA MADERA

La madera es fuente de muchos productos químicos y farmacéuticos, y gran número de ellos se producen fuera de Estados Unidos. Los taninos se extraían de madera de

[15]*Forest Products and the Environment*, AIChE Symp. Ser. No. 133, Vol. 69, 1973, p. 2.

castaña y roble así como de sus cortezas y hojas, pero se volvió incosteable. El aceite de la madera de cedro aún se emplea para los arcones y el aceite de sasafrás se emplea como saborizante. Varios aceites esenciales obtenidos de las ramitas; la corteza o los frutos tienen muchas aunque pequeñas ventas. También se obtienen gomas de ciertas variedades de árboles como la tara y la acacia blanca. Solamente la arabinogalactana, goma soluble en agua obtenida del alerce occidental o alerce americano (*Larix occidentalis*), se produce en Estados Unidos en cantidad importante. El hule es un producto forestal bien conocido. Algunos árboles producen aceites y desperdicios que se comercializan; el aceite de jojoba y la cera de carnauba son probablemente los más conocidos. La quinina se obtiene de la corteza de la quina. El furfural se produce mediante el tratamiento alcalino de madera, hollejos de avena u olotes de maíz. Hay diversas especias que se producen en pequeñas cantidades para oficios especializados que pocas veces se consideran como productos químicos.

La corteza que se elimina de los árboles en los aserraderos y las fábricas de pulpa constituye una molestia costosa. Se obtiene algún beneficio económico de la harina de cortezas, pero la mayor parte se quema para usarse como acondicionador de suelos, o se desperdicia. Hay una planta en Oregon[16] que convierte la corteza de abeto en una cera vegetal de alta calidad, un extendedor de resinas termofijables y un sustituto de fenol. También se pueden producir corcho y fibras para cuerdas, pero será necesario hacer más uso de la corteza y los subproductos de madera en el futuro, y los productos de madera no se deben considerar principalmente como combustibles.

DERIVADOS DE LA CELULOSA

Los productos más importantes que se obtienen de la celulosa son la pulpa y el papel; el capítulo 33 se dedica a su fabricación.

El rayón, un excelente polímero de celulosa regenerada se estudia en el capítulo 35 como fibra sintética.

La celulosa altamente purificada, conocida como α-celulosa, es la materia básica para la fabricación de nitrato de celulosa para plásticos y explosivos, y también de muchos de sus derivados químicos.

Muchos derivados de celulosa tienen importancia comercial (Fig. 32.5), por ejemplo, los éteres: celulosa de etilo, metilcelulosa (Methocel de la Dow) y carboxometil celulosa. El último se conoce frecuentemente como CMC y se puede obtener mediante la siguiente alquilación:

$$\underset{\text{Celulosa}}{[C_6H_7O_2(OH)_3]_x} + xNaOH \rightarrow \underset{\text{Celulosa alcalina}}{[C_6H_7O_2(OH)_2ONa]_x}$$

$$[C_6H_7O_2(OH)_2ONa]_x + \underset{\text{Cloroacetato de sodio}}{xClCH_2COONa} \rightarrow \underset{\text{Carboximetilcelulosa de sodio}}{[C_6H_7O_2(OH)_2COONa]_x}$$

Se comercializan varios grados de eterificación. La sal sódica de CMC es un polvo blanco cuando está seca, pero se produce y se vende en soluciones de distintas con-

[16]Good and Trocino, Fir-Bark Conversion Route, *Chem. Eng.* 81 (11) 20 (1974); Burgon et al., U.S. Patent 2,880,216.

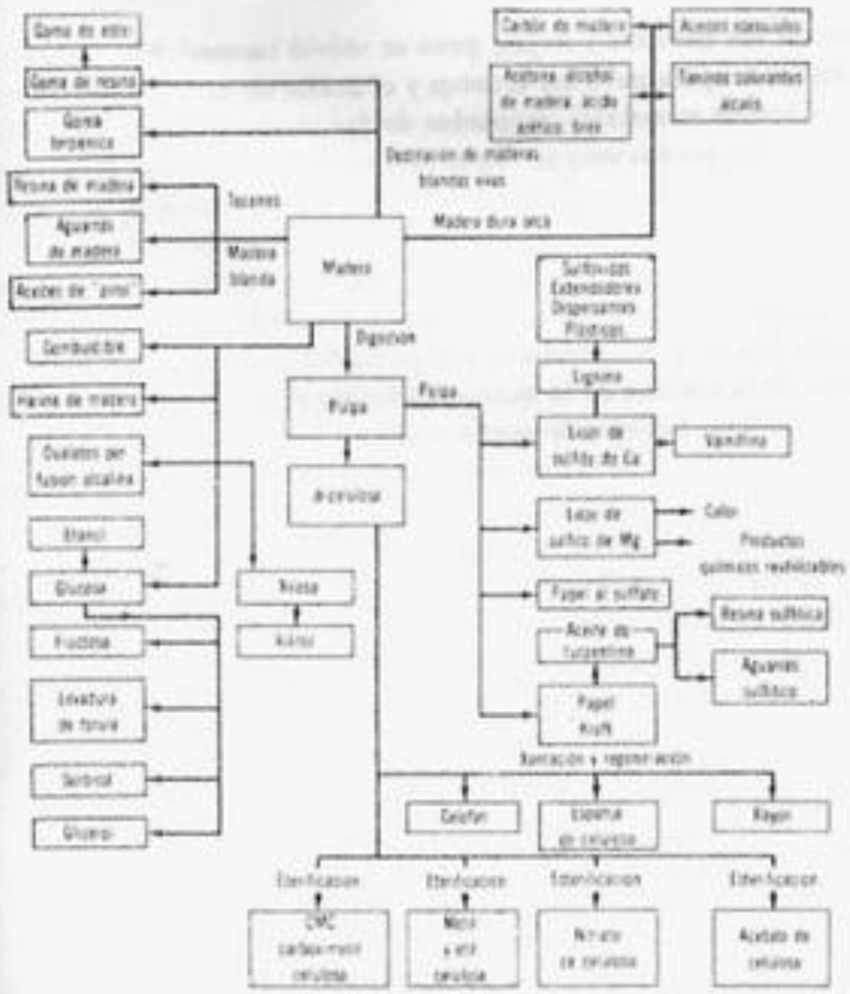


Fig. 32.5. Productos químicos de madera.

centraciones y viscosidades. Desde 1970, la producción de CMC ha crecido a más de 30×10^6 kg por año. Es fisiológicamente inerte y se emplea como recubrimiento protector para textiles y papel, como apresto, para helados, o estabilizador de otras emulsiones, así como aditivo para darle fuerza a las tripas artificiales para salchichas, y otras películas. La hidroxietil celulosa, un producto de alta viscosidad, es útil como espesante y como coloide protector en recubrimientos a base de agua.

Las esponjas de celulosa forman un importante segmento de los innumerables productos especializados que se han desarrollado. El jarabe coloreado para esponjas de viscosa de celulosa se mezcla con cristales de sulfato de sodio de varios tamaños, se coloca en moldes y se calienta para "fijar" la mezcla alrededor de los cristales. Se continúa el calentamiento para disolver los cristales en su propia agua de cristalización y después se saca el producto de los moldes y se lava.

REFERENCIAS SELECTAS

Browning, B. L. (ed.): *Chemistry of Wood*, Wiley-Interscience, New York, 1976.
Frederick, W. J. (ed.): *New Process Alternatives in the Forest Products Industries*, AIChE Symposium Series 76, No. 200, 1980.

Gould, R. F. (ed.): in "Wood," *Literature of Chemical Technology*, ACS Monograph, 1966, chap. 21.
Hillis, W. E. (ed.): *Wood Extractives*, Academic, New York, 1962.
Lightsey, R. R. (ed): *The Role of Chemical Engineering in Utilizing the Nation's Forest Resources*, AIChE Symposium Series 76, No. 195 (1980).
Maloney, G. T.: *Chemicals from Pulp and Wood Waste-Production and Application*, Noyes, Park Ridge, N.J., 1978.
Oshima, M.: *Wood Chemistry (Foreign Processes)*, Noyes, Park Ridge, N.J., 1965.
Pearl, I. A.: *Chemistry of Lignin*, Marcel Dekker, New York, 1967.
Pinder, A. R.: *Chemistry of the Terpenes*, Wiley, New York, 1960.
Venkatesh, V. (ed.): *Advances in the Utilization and Processing of Forest Products*, AIChE Symposium Series 75, No. 184 (1979).
Wilke, C. R. (ed.): *Cellulose as a Chemical and Energy Resource*, Wiley-Interscience, New York, 1976.
Zachary, L. G., H. W. Bajak, and F. J. Eveline (eds.): *Tall Oil and Its Uses*, Pulp Chemicals Assoc., 1965.

Capítulo 33

Industria de la pulpa y el papel

La celulosa no es sólo la sustancia orgánica más abundante; además, es el mayor componente de las plantas leñosas y es constantemente renovable. Convertirla en papel es la función de las fábricas de pulpa y papel que producen miles de artículos útiles con ella. En Estados Unidos la producción de pulpa y papel fue de 300 kilos *per cápita* en 1981. La industria emplea más de 650 000 personas y utiliza más de 10 000 científicos e ingenieros. Los procesos de manufatura son complicados y difíciles de controlar, mas el empleo de artefactos de control digitales ha aumentado la eficiencia de la industria y, en general, la economía de la operación. Sin buenos artefactos de control la maquinaria moderna para fabricar papel no podría funcionar, y la fabricación de papel requiere muchos productos químicos, como puede verse en la tabla 33. 1. Las fábricas de papel no sólo son los mayores consumidores de productos químicos sino que, además, se consideran como consumidores intensivos de energía.

HISTORIA.[1] El papel para escritura apareció por primera vez entre los años 2 500 y 2 000 a. de C., y se elaboró con una caña larga llamada papiro que crece a lo largo del río Nilo, en Egipto. Las tiras de caña se aglutinaban con almidón. Esta hoja era superior a los pergaminos de cabra y becerro, los ladrillos de barro, las tablas enceradas y otros materiales disponibles en ese tiempo. Los chinos inventaron buenos procesos para fabricar papel a partir de bambú y algodón alrededor del año 105 d. de C. y todavía hoy hacen un buen papel a mano. En el sur de Europa aprendieron el proceso y empezaron a fabricar papel de trapo cerca del final del siglo XIV. Los fabricantes ingleses comenzaron a elaborarlo en el siglo XVII, y se estableció una fábrica de papel en Estados Unidos en 1690. En esa época todo el papel europeo se fabricaba con trapo de algodón y lino. La impresión de libros se inició con la biblia de Gutemberg e hizo crecer enormemente la demanda de papel.

Alrededor de 1750 se inventó la batidora y se adoptó en Holanda; de ahí el nombre de holandesa. En 1799, un francés, Robert,[2] desarrolló el proceso para fabricar papel en hoja sobre una malla de alambre en movimiento. Con la evolución y las

[1]Hunter, *Papermaking, the History and Techniques of an Ancient Craft*, Dover, New York, 1974, Britt (ed.), *Handbook of Pulp and Paper Technology*, 2d ed., Van Nostrand Reinhold, New York, 1970.

[2]Clapperton, *The Paper-Making Machine, Its Invention, Evolution, and Development*, Pergamon, Oxford, 1967.

Todas las alternativas del presente sistema tienen algunas desventajas y/o dificultades, pero parece probable que llegará pronto un sistema de recuperación más eficiente de energía.

Se permite que la masa de químicos fundidos caiga dentro de una solución débil en el tanque 9 del "licor de disolución" que viene de la planta de caustificación. Los productos químicos se disuelven inmediatamente para dar un licor verde característico. Se permite que las impurezas insolubles se asienten y cualquier carbonato presente se trata con cal apagada preparada a partir de carbonato de calcio recuperado. La reacción

$$Na_2CO_3(aq) + Ca(OH)_2(s) \rightarrow 2NaOH(aq) + CaCO_3(s) \qquad \Delta H = -8.79 \text{ kJ}$$

se lleva a cabo rápidamente. El lodo resultante se separa en decantadores y filtros rotativos continuos y se emplean mallas metálicas de acero Monel como medio filtrante. El lodo de carbonato de calcio se envía a un horno de cal para recuperar el óxido de calcio para volverlo a utilizar en el proceso. El filtrado es el licor blanco que se emplea en la cocción de las fibras. Contiene hidróxido de sodio, sulfuro de sodio y pequeñas cantidades de carbonato de sodio, sulfato de sodio y tiosulfato.

Entre los subproductos de la planta de recuperación de licor negro está el aceite de turpentina (Cap. 32), un líquido negro, pegajoso y viscoso compuesto principalmente por resinas y ácidos grasos. El aceite de turpentina se puede separar del licor negro débil por medio de centrifugación (en Estados Unidos) u obtenerse por flotación de los licores concentrados (en Europa). Los gases de venteo del digestor producen cantidades económicas de aguarrás, de 11 a 42 litros por tonelada métrica de pulpa producida, que se puede refinar para producir aguarrás sulfatado.

PULPA DE SODA. La obtención de pulpa por el proceso con soda se hace con un proceso similar al que se utiliza para la pulpa de sulfato, con la excepción de que el agente disolvente es $NaOH/Na_2CO_3$ y se emplea Na_2CO_3 para reponer pérdidas en vez de Na_2SO_4; pero no tiene la importancia suficiente para dar mayores detalles.

PROCESO DE LA PULPA SULFÍTICA

Pulpa sulfítica. La cantidad de pulpa obtenida con este proceso disminuye constantemente a pesar de su alta calidad, por los problemas que causa de contaminación de agua. Aun cuando se emplea comúnmente el abeto, también se utilizan apreciables cantidades de pinabete y bálsamo. La madera se descorteza, se limpia y se desmenuza como se describe para la pulpa sulfatada; las astillas son como de 1.5 cm de longitud. Luego se conduce a tolvas de almacenamiento que están encima de los digestores antes de su cocción. No se conoce más de la química de la digestión sulfítica de los materiales celulósicos que lo que se conoce la del proceso sulfato. Los requerimientos de energía son elevados. El proceso normal de sulfito consiste en la digestión de la madera en una solución acuosa que contiene bisulfito de calcio y un exceso de dióxido de azufre. El proceso con sulfito tiene dos tipos principales de reacciones, que probablemente son concurrentes: (1) La sulfonación y solubilización de la lignina con el bisulfito y (2) la división hidrolítica del complejo celulosa-lignina. Las hemocelulosas también se hidrolizan para formar compuestos más sencillos y actuar sobre los compo-

nentes extraños de la madera. En vista de que disponer del licor residual (más de mitad de las materias primas que entran al proceso aparecen aquí como sólidos orgánicos disueltos) crea un serio problema de contaminación o utilización. La cal se sustituye por un lodo de óxido de magnesio.[7] lo que hace posible la recuperación energía y sustancias químicas al mismo tiempo que se soluciona el problema de disposición del licor residual. El sodio y el amoniaco[8] se han utilizado para sustituir al calc como base para el proceso de obtener pulpa en forma limitada. No es posible volver emplear el licor residual del proceso de sulfito de sodio debido a que el sulfito de sod no se descompone para formar dióxido de azufre, pero el sulfito de magnesio sí lo h ce. El $CaSO_4$ se forma y se pierde. Entonces, el más nuevo y más aceptable[9] desde punto de vista técnico, proceso de sulfito basado en bisulfito de magnesio en vez d proceso utilizado antes con el componente correspondiente de calcio, produce mayo concentración de dióxido de azufre combinado y más activo, sin peligro de precipit ción con separación y disolución más rápida de los componentes no celulósicos de madera (lignina y hemicelulosa) (Fig. 33.2).

Las reacciones esenciales que se efectúan durante la preparación del licor de co ción son relativamente sencillas:

$$S + O_2 \rightarrow SO_2$$

$$2SO_2 + H_2O + CaCO_3 \rightarrow Ca(HSO_3)_2 + CO_2$$

o

$$2SO_2 + H_2O + MgCO_3 \rightarrow Mg(HSO_3)_2 + CO_2$$

$$2SO_2 + Mg(OH)_2 \rightarrow Mg(HSO_3)_2$$

o

$$SO_2 + H_2O + NH_3 \rightarrow NH_4HSO_3$$

El proceso total se puede dividir en la siguiente secuencia, como lo ilustra la figur 33.2 para el proceso de bisulfito de magnesio.

El azufre se funde en un tanque calentado por un quemador rotatorio y luego s alimenta a este quemador para su oxidación.

El azufre que se volatiliza en el quemador entra a una cámara de combustión don de se oxida para formar dióxido de azufre. La cantidad de aire en esta operación s controla cuidadosamente para evitar la formación de trióxido de azufre.

El dióxido de azufre obtenido se enfría rápidamente en un enfriador vertical, horizontal, que consta de un sistema de tubos rodeados de agua.

La absorción del gas en el agua, en presencia de compuestos de calcio, magnesio c amonio, se lleva a cabo en una serie de dos o más torres de absorción o tanques de aci dulación para formar $Mg(HSO_3)_2$. Un fino rocío de la suspensión baja por el sistema de la torre a contracorriente con el gas de dióxido de azufre, que sube por la torre

[7] Hull et al., Magnesia-Base Sulfite Pulping, *Ind. Eng. Chem.* 43 2424 (1951) *(excelente ar tículo, diagramas de flujo, fotografías).*

[8] Ammonia Base Sulfite Pulping at Inland Container, *Pap. Trade J.* November 20, 1972.

[9] Liquor-Making Based for Mg-Base Pulp Mills, *Chem. Eng.* 71 (15), 80 (1964); It's a Big Job to Clean up Sulfite Waste, *Chem. Week.* **110** (17) 37 (1972); New Cleanup Methods Vie for Sulfite Pulping Jobs, *Chem. Week* **111** (17) 67 (1972).

El licor contiene cierta cantidad de dióxido de azufre libre, que se enriquece de vez en cuando una vez que el dióxido de azufre libre que se ventea de los digestores burbujea a través de las torres de acidificación. El licor final, que se carga a los digestores, es una solución de bisulfitos de calcio, magnesio o amonio, que tiene alrededor de 4.5% de dióxido de azufre "total" y 3.5% de dióxido de azufre "libre".[10] El digestor se llena con las astillas, y el licor ácido de cocción se bombea por el fondo. Los digestores son aparatos cilíndricos de acero con una capacidad de 1 a 20 de fibra y 10 000 a 20 000 L de "ácido". Tienen un recubrimiento especial a prueba de ácido para resistir la acción corrosiva del licor de cocción.

El digestor se calienta con vapor directo. Desde hace poco tiempo, la industria está empleando digestores con circulación exterior forzada, que calientan el licor de cocción en un calentador de tubos de acero inoxidable externo y lo circulan por la carga por medio de una bomba; esto permite mejor distribución de la temperatura a través de la carga y evita la dilución del licor con el vapor directo que se empleaba para calentar. Las condiciones de cocción dependen de la naturaleza de la madera, la composición del ácido y la calidad de pulpa cargada, la presión varía desde 480 hasta 1 100 kPa, dependiendo del tipo de planta.

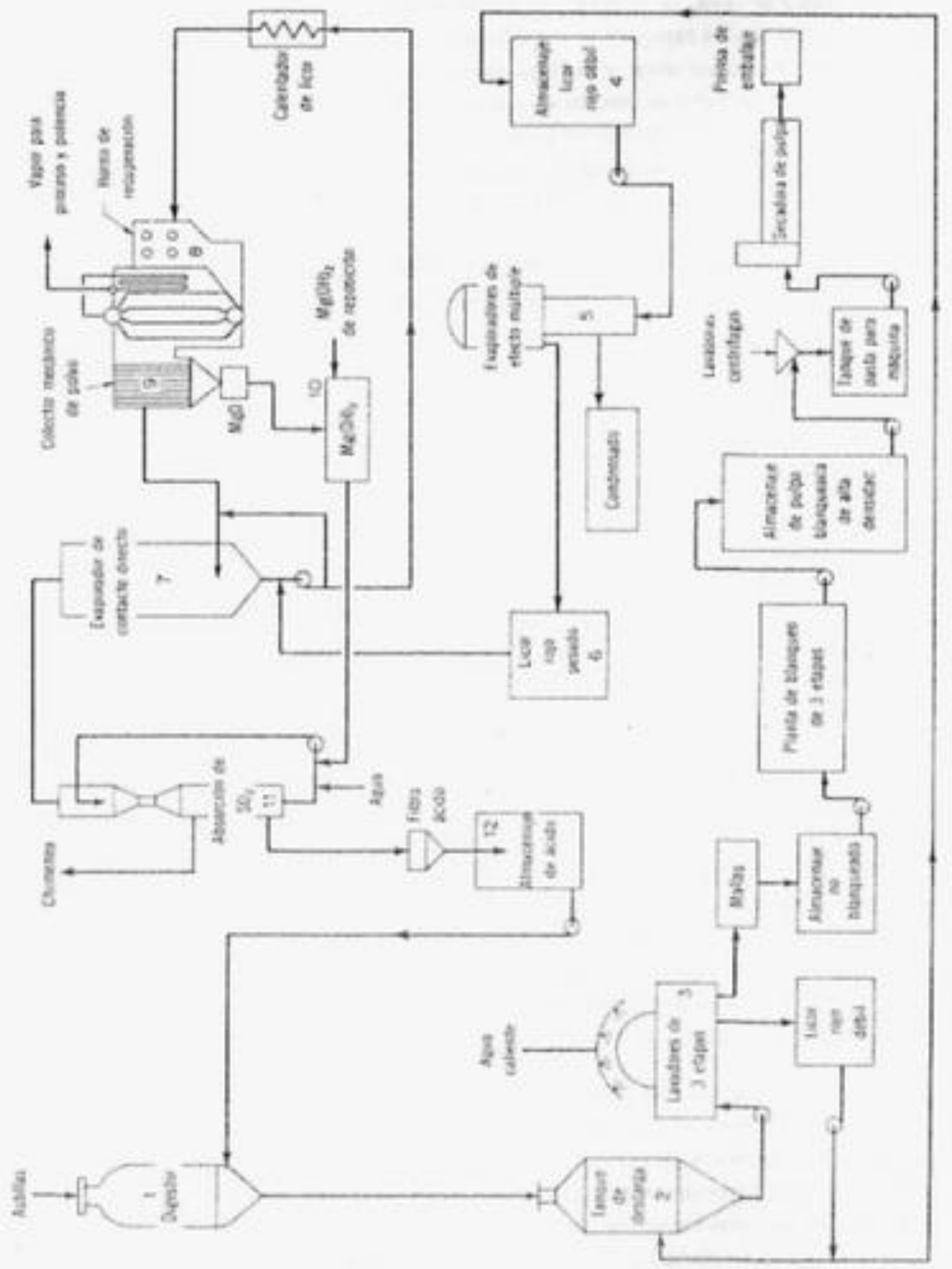
El tiempo y la temperatura van desde 6 a 12 horas y de 170 a 176°C.

Al fin del proceso de cocción el contenido del digestor (1) se pasa a un tanque (2) grande y redonde con un fonde falso y equipado con los medios para lavar la pulpa con agua fresca. El licor débil rojo de cocción se evapora (5-7) y se quema en una caldera (para proporcionar vapor) (8,9). Se forman MgO y dióxido de azufre. El MgO se apaga con agua (10) y se bombea a la torre de enfriamiento y acidulación (11) en donde se pasa el dióxido de azufre (recuperado y de reposición) para formar licor de bisulfito fresco (12).

La pulpa se bombea del tanque de descarga (2) a una serie de mallas (3) donde se eliminan los nudos y grandes hacinamientos de fibras. El producto aceptado de las mallas se envía a *rifflers*, o centrífugas, para eliminar materias extrañas.

La pulpa relativamente pura se concentra en espesadores, que son marcos cilíndricos recubiertos con malla número 80. El agua pasa y la pulpa se retiene en la malla.

[10]En el lenguaje del fabricante de pulpa, el dióxido de azufre "libre" es la suma del ácido sulfuroso y la porción que requiere álcali para convertir un disulfito en sulfito neutro.



CALIDADES DE PULPA	SOLUBLE	PAPEL PERIÓDICO
Rendimiento de pulpa, %	55	60
Materiales consumidos por tonelada métrica, kg		
Madera, secada al horno	2 572	1 500
Óxido de magnesio	61	75
Bióxido de azufre	195	240
Vapor	1 450	1 000
Potencia, MJ	14 526	10 026

Fig. 33.2. Diagrama de flujo de pulpa Magnefite y recuperación de óxido de magnesio. Proceso de sulfito ácido mejorado. *(Babcock and Wilcox Co.)*

La pulpa se envía luego a los blanqueadores, donde se introduce dióxido de cloro. Cuando se agota el cloro se añade lechada de cal para neutralizar la masa.

La pasta se lava, se espesa y se envía a los tanques de pasta de la máquina.

La pulpa de los tanques se transforma en láminas con un contenido aproximado de 35% de fibra base seca, y las láminas se secan con rodillos calentados por vapor en un secador de pulpa y se empacan como producto con 80 a 90% de fibra seca.

El sistema para preparar el licor de cocción consiste en apagar la cal calcinada que contiene un alto porcentaje de magnesia con agua tibia para producir una suspensión de 1°Bé. Esta solución se trata con gas de dióxido de azufre para producir el licor de cocción.

La pulpa de sulfito es un tipo de alta calidad que sirve para fabricar algunos de los papeles más finos, incluso el bond. Se utiliza sola o combinada con pulpa de trapo con el fin de hacer papel para escribir y papel para encuadernación de alta calidad. Proporciona pulpa soluble para plásticos, fibras sintéticas y otros productos en donde la madera propiamente dicha no es reconocible.

Es fácil blanquear, pero las fibras son débiles y el proceso se empezó a reemplazar tan pronto como el proceso de blanqueado con ClO_2 hizo práctico el blanqueo del método kraft.

Licor de desecho de proceso al sulfito. El licor residual de proceso al sulfito basado en calcio no permite ni la recuperación ni la reutilización del contenido de Ca ni del S. Licores basados en magnesio o amonio se pueden recuperar con facilidad, pero el amonio no se puede recuperar. La base de sodio es recuperable, pero el proceso de recuperación es complejo. Únicamente la base de magnesio es manejable fácil y convenientemente, lo que explica por qué es preferido. Hasta hace poco, la práctica común era emplear la base calcio y tirar el licor residual en un río cercano, pero la combinación del interés público en la contaminación del agua y la necesidad de recuperar los productos químicos costosos ha detenido esta práctica. La figura 33.2 nos muestra el método para la recuperación y reutilización de licor residual a base de magnesio. La materia orgánica disuelta se emplea para obtener calor para el proceso.

Se han hecho intensos esfuerzos para utilizar mejor el licor sulfítico residual en vez de quemarlo, así como para recuperar lignina, hacer vainillina de lignina y para utilizarlo en la fabricación de materiales tanínicos, aglutinantes para carreteras, aceleradores para cemento Portland, aglutinantes para centros de moldes y alimentos de levadura.

PULPA SEMIQUÍMICA El proceso para hacer pulpa semiquímica al sulfito neutro emplea cantidad menor de productos químicos que el proceso químico total. Sin embargo, el rendimiento de pulpa obtenida de una madera determinada es mucho más alto. La mayor parte de estas pulpas se utilizan para papeles, para cajas *liner* y corrugado medio. Los rendimientos de pulpa se elevan de 65 a 80%, lo cual es un mejor uso de la madera. La calidad y facilidad de blanqueo son, claro está, algo inferiores. Se emplean tanto digestores continuos o intermitentes. La idea es hacer una cocción a intensidad media para debilitar el material que aglutina las fibras, y luego separarlas con medios mecánicos. El sulfito de sodio con un agente amortiguador, como carbonato de sodio, es el medio usual de cocción, pero se pueden utilizar otros agentes, como el licor verde del proceso kraft, con temperaturas elevadas para ablandar lo suficiente para permitir refinar por medios mecánicos. Los altos rendimientos obtenidos reducen el problema de contaminación de los ríos.

CELULOSA MECÁNICA Y TERMOMECÁNICA. La madera molida con piedra no requiere tratamiento químico. Las especies blandas de coníferas, como el abeto y el bálsamo, son las principales maderas empleadas. Los troncos descortezados se mantienen en ángulo agudo contra una piedra que gira de tal modo que las fibras se rajen, pero no se rompan. Se agrega agua para eliminar el calor de fricción y para llevar las fibras arrancadas. Hay huecos alrededor de la cara de la piedra de molienda que mantienen los troncos sobre la cara bajo presión de cilindros hidráulicos. Las fibras liberadas caen en un drenaje de pasta y pasan a una malla para separar astillas. El material fino que pasa la malla cae a un tanque y las partículas gruesas que no pasan se envían a algún tipo de refinador y luego se regresan a las mallas. Lo fino se concentra en espesadores donde se prepara pulpa mecánica. El agua que sale de los espesadores contiene del 15 al 20% de la fibra original y se recircula a los molinos donde se emplea para facilitar el flujo hacia el drenaje de pasta. Conforme el proceso sigue es necesario añadir agua fresca al sistema para mantener baja la temperatura, así que hay que eliminar algo del agua blanca. Después se cuelan las fibras valiosas. El único cambio químico que ocurre durante el proceso es una ligera hidratación de la celulosa debida al largo tiempo de contacto con el agua tibia.

La madera molida se utiliza principalmente para calidades más baratas de pulpa para papel y cartón donde no se requiere duración. La descomposición química de los componentes no celulósicos tiene lugar y produce con el tiempo fragilidad y decoloración. La pulpa mecánica rara vez se usa sola, ya que aun en la fabricación de papel periódico, papel Manila barato y papel para paredes, baño y envoltura, se mezcla generalmente con una pequeña cantidad de pulpa química para darle resistencia y mejorar el color.

La pulpa de madera molida se puede blanquear, pero nunca al mismo grado que la pulpa química. Los bisulfitos de sodio y calcio fueron los primeros blanqueadores que se emplearon, pero el oxígeno, el dióxido de cloro y los peróxidos de hidrógeno y sodio han resultado más eficaces. El blanqueo es un proceso costoso, como lo es cualquier proceso que consume productos químicos y debe ser preparado cuidadosamente para dar el máximo de brillantez y resistencia de la fibra con un mínimo de costo y degradación.

El proceso de pulpa termomecánico tiene la ventaja de que a temperaturas elevadas se suaviza la lignina y hace menos difícil la molienda mecánica. La madera se trata con vapor a más o menos 975 kPa, y la refinación se efectúa a temperatura elevada (170°C). La fibra obtenida está cubierta de lignina y es muy adecuada para cartón, pero el papel que se obtiene con ella es de mala calidad.

NUEVOS PROCESOS DE PULPA. El proceso de elaborar pulpa con disolventes[11] empleando una variedad de ellos como etanol, fenol y otros agentes deslignificadores que

[11] Katzen, Frederickson, and Brush, The Alcohol Pulping and Recovery Process, *Chem. Eng. Prog.* **76** (2) 62 (1980); Schweers, Phenol Pulping—A Potential Sulfur-Free Papermaking Process, *CHEMTECH* **4** (8) 490 (1974).

no contienen azufre continúan apareciendo. El proceso *holopulpa* desarrollado por el Institute of Paper Chemistry emplea dióxido de cloro como agente para obtener la pulpa. Se han sugerido sistemas de obtención de pulpa utilizando oxígeno directo y ácido nítrico. Una de las ideas más interesantes es el uso de antraquinona en pequeñas cantidades como catalizador en los procesos comunes de fabricación de pulpa para darle mayor rapidez. Algunos de estos procesos han llegado al estado de plantas piloto, pero las compañías fabricantes de papel tienen muy poca inclinación a arriesgarse con nuevos proyectos, aun cuando hay ahorros aparentes de energía con la posiblidad de nuevos subproductos vendibles.

PULPA DE FIBRAS SECUNDARIAS.[12] Más del 20% de la pulpa en Estados Unidos proviene del reprocesamiento de papel. Se produce gran variedad de calidades y generalmente se emplean procesos intermitentes. El material recolectado se desfibra en agua, se eliminan la suciedad y los contaminantes, se destina con álcali [NaOH, Na_2CO_3 y $Na_2O\ (SiO_2)_x$], se lava, se cuece ligeramente con álcalis suaves, se blanquea, filtra y después se maneja como cualquier pulpa. La fibra secundaria cuesta cinco veces más que su precio como papel de desperdicio. Se utiliza sobre todo en la fabricación de cartón de múltiples capas en cilindros. Aquí se forman varias capas sobre una máquina de cilindro, las cuales combinadas producen un cartón muy pesado. Las capas exteriores pueden ser de pulpa virgen y las capas inferiores de fibras secundarias. Generalmente se reconocen varios tipos de papel: cartón gris, cartoncillo, dúplex, cartón para cajas corrugadas y para cajas rígidas. También se emplea un proceso de cocción continuo.

PULPA DE TRAPOS. El material más antiguo, que se utiliza para fabricar papel, y que aún se emplea para las calidades mejores, es el algodón en forma de trapos o de pelusa de algodón (el vello de algodón que se adhiera a las semillas de algodón después de la despepitación). Los trapos viejos sólo producen una pulpa adecuada para fieltros, así que los recortes de las plantas donde se fabrican textiles y ropa son la mayor parte fuente de materia prima. Las fibras mezcladas que contienen fibras sintéticas no son deseables, pero el rayón sí. Los colorantes se pueden eliminar con agentes reductores fuertes. Los trapos se tienen que picar y cocer para eliminar el apresto y después se tratan en lotes pequeños en hornos rotatorios horizontales durante 2 a 10 horas a una presión de alrededor de 300 kPa. Los trapos se suelen cortar en trozos pequeños, como lo requiere la cocción. Este proceso no es grande y el equipo no se ha modernizado. El papel hecho de trapo tiene una vida más larga que el hecho de fibras de madera.

PULPA PARA DISOLVER. Cuando la pulpa se va a emplear para hacer derivados de celuosa, es importante que sea casi α-celulosa pura.[13] La pelusa de algodón es prácticamente α-celulosa pura, pero la oferta no es suficiente para satisfacer la demanda. La pulpa para disolver se hace por tratamiento posterior de pulpa de sulfito de alta calidad con hidróxido de sodio, o con pulpa de sulfato prehidrolizada. Esta celulosa purificada tiene un precio más alto.

[12]Secondary Fiber Technology, *Tappi* 58 (4) 78 (1975). Paper Recyclers Regroup, *Chem. Eng.* 81 (12) 44 (1974).

[13]α-Celulosa es el nombre empleado técnicamente. La α-celulosa es insoluble en una solución al 18% de NaOH después de que se diluye. Los estándares para la prueba se encuentran en las publicaciones ASTM.

FABRICACIÓN DEL PAPEL

PROCESO HÚMEDO. Las diferentes pulpas, aun cuando con frecuencia se utilizan para fabricar hojas gruesas, no proporcionan las propiedades deseables en papel terminado, como una adecuada superficie, opacidad y resistencia. La pulpa terminada se prepara para elaborar papel mediante dos procesos generales, batido y refinado. No hay una distinción clara entre estas dos operaciones. Las fábricas emplean una u otra o las dos juntas. Sin embargo, la batidora se está empleando menos con la utilización cada vez más frecuente del refinamiento continuo. La operación de refinado se ajusta bien con la tendencia hacia la elaboración automática.

El tipo de *batidora* más utilizado (conocido como pila holandesa Fig. 33.3) consta de un tanque de madera o acero con los extremos redondos y una división parcial en medio, dejando un canal alrededor del cual la pulpa circula en forma continua. De un lado tiene un rodillo equipado con cuchillas o barras, y directamente debajo hay una placa con barras estacionarias. Al operar, la pulpa en circulación es obligada a pasar entre las barras del rodillo giratorio y las barras de la placa estacionaria. El rodillo se puede elevar o bajar para lograr los resultados deseados. El batido de las fibras hace más resistente el papel, más denso, más uniforme, más opaco y menos poroso. El aglutinado de las fibras aumenta con el batido.

La mayor parte de las fábricas de papel hacen uso de alguna variante del refinador cónico, o máquina Jordan (Figs. 33.4 y 33.5). Hay barras estacionarias de metal, o piedras, colocadas en el interior de la concha cónica. El rotor está provisto de barras metálicas que se ajustan con tolerancia muy precisa contra la concha. La pulpa entra por el lado angosto del cono y sale por el otro extremo; la pulpa se deforma, desfibra y dispersa, pero el artefacto no la corta.

Los refinadores de disco ejecutan tareas similares pasando la pulpa entre discos ranurados que giran.

Aparte de fibras, el papel contiene también cargas, encolantes y frecuentemente colorantes. Estos materiales se agregan generalmente durante el proceso de refinación. Varias clases de pulpa se mezclan para dar las propiedades deseadas y después se añaden extendedor y color a la mezcla y se bate hasta que adquiera uniformidad. Después

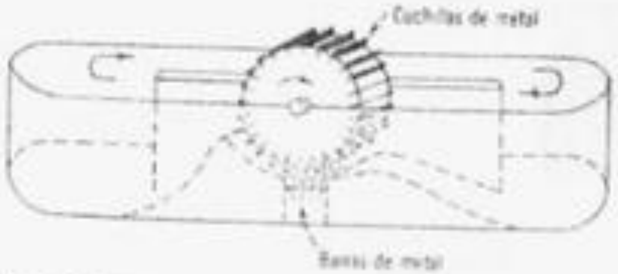


Fig. 33.3

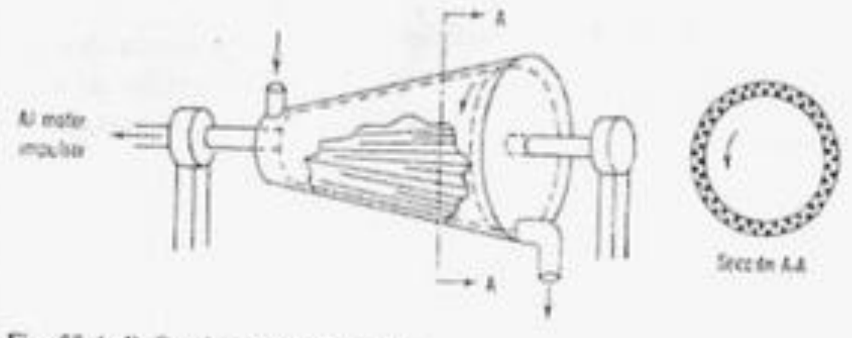


Fig. 33.4. Refinador cónico o Jordan.

se agrega alumbre para recubrir a las fibras y coagular los materiales que están presentes. Todos los papeles, con excepción de los absorbentes (para baño, toallas y papel filtro), necesitan cargas para adquirir una superficie más lisa, una blancura más brillante, tersura mejorada para impresión y opacidad adecuada. Las cargas son siempre materiales inorgánicos finamente molidos, por regla general sustancias que se encuentran naturalmente como talco o arcillas especiales, y materiales fabricados, como dióxido de titanio, carbonato de calcio precipitado o ciertos silicoaluminatos. Las diferentes clases de papel que se producen se muestran en la tabla 33.4.

El encolante[14] se agrega al papel para mejorar la resistencia a la penetración por líquidos; se puede añadir a la pasta (pulpa mezclada diluida y lista para entrar a la máquina de papel) o aplicarse a la superficie del papel terminado. Para añadir el encolante a la pasta se agrega en la batidora y luego se le precipita con alumbre de papelería, $Al_2SO_4 \cdot 18H_2O$. El encolante más común es el jabón de resina hecho a partir de aceite de turpentina; también se emplean emulsiones de cera. El apresto de la pasta forma una película gelatinosa sobre la fibra, que pierde su agua de hidratación para obtener una superficie endurecida. Los aprestos de tina son soluciones adecuadas que, aplicadas al papel seco y calandreado (planchado), producen una superficie firme no porosa; los comunes son almidones modificados y materiales plásticos. Dichos

[14] Davison, The Sizing of Paper, *Tappi* 58 (3) 48 (1975) (una revisión).

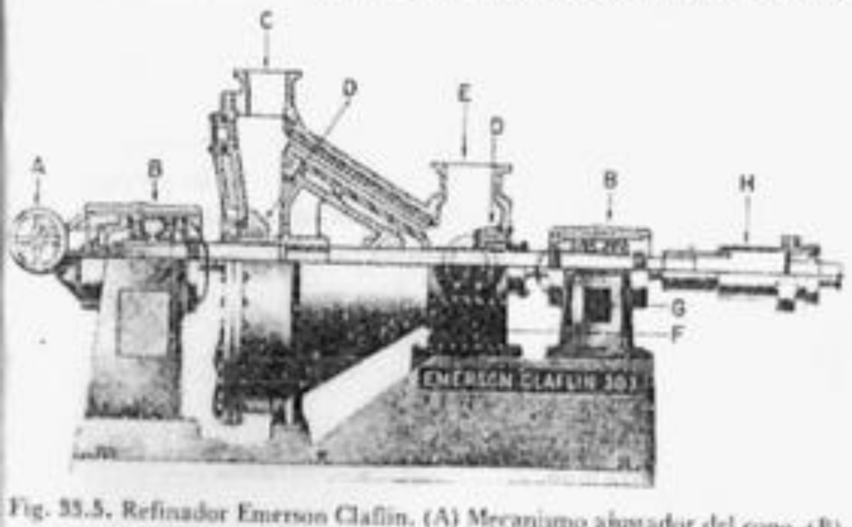


Fig. 33.5. Refinador Emerson Claflin. (A) Mecanismo ajustador del cono, (B) conjunto de chumaceras, (C) salida de la pasta, (D) empaques, (E) entrada de

Tabla 33.4 Productos de papel y cartón, por calidades (en millones de toneladas métricas)

	1975	1979	1980
Papel y cartón de todas calidades	51.2	65.0	63.5
Papel	25.7	34.5	34.5
Papel periódico	8.5	10.2	10.7
Recubierto para impresión y conversión	2.8	4.2	4.5
Sin recubrir para libros y otras impresiones	7.0	10.4	10.5
Empaque y conversión industrial	3.9	5.4	5.1
Papel de seda y otros crepés a máquina	3.5	4.1	3.9
Cartón	21.2	26.4	24.9
Kraft sin blanqueo	9.5	12.5	11.7
Fibra blanqueada	2.8	3.1	2.7
Semiquímica	3.3	4.3	4.5
Pasta reciclada	5.6	6.7	6.2
Papel para construcción y tablas	4.3	4.5	4.5

FUENTE: *Statistical Abstracts of the United States*, 1981.

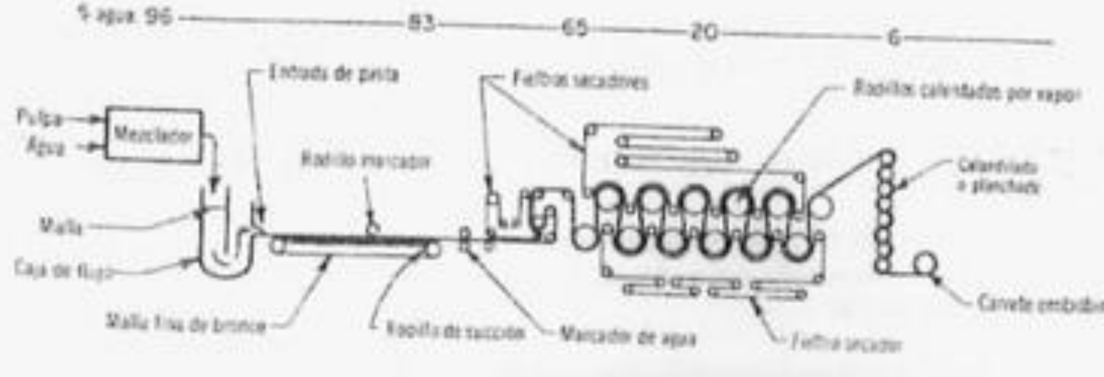
aprestos se agregan generalmente al lado seco de la máquina de papel, aunque también se utilizan prensas separadas. La capacidad para entintarse bien, imprimirse adecuadamente, resistir la humedad y soportar el borrado se mejoran enormemente con este proceso.

Los papeles convencionales tienen resistencia húmeda menor al 10% de su resistencia seca. Las resinas aminoaldehído imparten resistencia húmeda sin causar repelencia al agua, y esto proporciona importantes usos adicionales al papel.[15]

Hay dos tipos principales de máquinas para elaborar papel por el proceso húmedo; la máquina Fourdrinier y la máquina de cilindro. Ambas forman el papel drenando agua de una mezcla diluida de fibras a través de una malla fina y las dos secan el papel obtenido eliminando el agua con rodillos, secando con rodillos calientes y alisando con calandrias.

MÁQUINA FOURDRINIER. La figura 33.6 ilustra las partes esenciales de una máquina Fourdrinier. La pasta diluida de las operaciones anteriores, con aproximadamente 0.5% de fibra, se hace pasar por mallas a la caja de la cabeza de la máquina, de donde fluye por una ranura calibrada a una malla de alambre sinfín que se encuentra

[15] Thode et al., Mechanism of Retention of Wet Strength Resins, *Tappi* 42 (3) 178 (1959); 43 (10) 561 (1960); 44 (4) 290 (1961).



en movimiento. Las fibras de pulpa se retienen en la malla y gran parte del agua se drena por la malla. Al avanzar la malla, tiene un movimiento de sacudimiento lateral que sirve para orientar a algunas de las fibras y darle mejor acción de afelpado, así como mayor resistencia a la hoja. Encontrándose aún sobre la malla, el papel pasa sobre cajas de succión donde pierde agua y pasa por debajo de rodillos impresores que alisan la parte superior de la hoja. Hay guías de hule a los lados de la malla que sirven para formar las orillas del papel.

De la malla, el papel se transfiere al primer colchón de fieltro, que lo conduce a través de una serie de rodillos-prensa, donde se elimina más agua y se le da la marca de agua al papel, si se desea. Al salir del primer fieltro, el papel pasa por rodillos alisadores de acero y se transfiere al segundo fieltro, que lo conduce a través de una serie de rodillos secadores calentados internamente por vapor. El papel entra a los rodillos con un contenido de humedad de 60 a 70% y sale con 90 a 94% de sólidos en base seca. Se puede agregar apresto en este punto, pero tendrá que pasar por otra serie de rodillos secadores antes de entrar a la calandria, que es una serie de rodillos lisos y pesados de acero que imparten la superficie final al papel. El producto final, papel terminado, se embobina. La enorme cantidad que se usa hace que sea necesario recircular la mayor cantidad posible para tener una operación económica. La operación de un Fourdrinier es un procedimiento complejo. Uno de los principales problemas es darle la tolerancia necesaria a la velocidad de los diferentes rodillos para compensar el encogimiento que sufre el papel conforme se va secando. La velocidad de operación de la máquina varía de 60 a 1 800 m/s. El control de las temperaturas, la velocidad y la consistencia de la pulpa en las diferentes partes de la máquina es muy complejo, y siempre se había visto como un arte hasta que se instalaron los controles por computadora. Ahora, con los controles por computadora, es posible producir menos papel fuera de especificaciones y tener menos roturas de la tira continua, lo que produce papel que hay que volver a procesar y es más fácil y rápido el cambio de un tipo de papel a otro. El control por computadora ha sido muy satisfactorio.

Las *máquinas de cilindro* se emplean para la fabricación de papel grueso, cartón y papel no uniforme. La máquina de cilindro tiene de cuatro a siete cubas que se alimentan cada una con pastas de papel diluidas. Este permite unir en una sola hoja varias capas similares o distintas. Un cilindro giratorio recubierto con una malla de alambre está sumergido en cada cuba. La pasta de papel se deposita en la malla que está dando vueltas al mismo tiempo que el agua se elimina del interior del cilindro. Conforme va girando el cilindro, la pasta de papel llega a la posición más alta, donde la hoja húmeda entra en contacto con un fieltro en movimiento y se adhiere a él. El fieltro, al marchar llevando la tira continua de papel por abajo, pasa por un rodillo donde se exprime parte del agua. El fieltro con el papel pasa a la parte superior del siguiente cilindro donde recoge otra capa de papel húmedo; así se va formando una hoja compuesta o un cartón que pasa por los rodillos prensadores y luego a los rodillos secadores y alisadores. Dicho conjunto puede tener capas exteriores de pasta buena mientras que las interiores pueden ser de pulpa de madera molida.

Se ha dado a conocer un nuevo proceso[16] que combina los pasos de prensado y secado de la Fourdrinier utilizando pulpa de madera dura, y secando mientras se mantiene la presión. El proceso piloto lo realizó el U.S. Forest Productos Laboratory en Madison, Wisc., y se está planeando una planta comercial.

[16]A Cheaper Process for Making Better Paper, *Chem. Week* 129 (13) 24 (1981).

PROCESO EN SECO. Hay considerable interés en un proceso seco[17] para fabricación de papel y telas no tejidas debido al costo del equipo para secado y lo complejo del mismo, así como por el enorme requerimiento de agua de los métodos convencionales. Ya se ha construido plantas para la fabricación de papel por el proceso seco, pero aún hay problemas difíciles por resolver.

PAPELES RECUBIERTOS. Hay papeles especiales que muchas veces se recubren con cera y materiales plásticos para impartirles propiedades especiales, como buena capacidad de impresión y resistencia a los fluidos. Los recubrimientos funcionales son muy importantes para productos alimenticios. Los principales procesos y el equipo necesario para los recubrimientos se analizan en los Technical Association of the Pulp and Paper Industry Monographs.[18]

PAPELES ESPECIALES. Hay cientos de usos para el papel y se producen cientos de tipos, clasificados todos de acuerdo con su empleo general (Tabla 33.4). Los papeles industriales especiales son los que no se incluyen dentro de las categorías específicas de uso general, y entre ellos encontramos los siguientes: cigarrillos, filtros, glassina, envases para alimentos, platos de papel, latas, tazas y envolturas con recubrimiento de plástico o aluminio para preservar el sabor y la textura, eliminar contaminación o inhibir humedad; el material sanforizado para bolsas llamado Clupak; pergaminos vegetales; papel para enpapelar paredes y papeles con la superficie encerada. Los fabricantes de papel están trabajando con los textileros para desarrollar papeles adecuados para batas quirúrgicas y sábanas desechables. Ya existen productos especiales en el campo del papel sintético.[19] La "tela" no tejida es ya de considerable importancia[20] para gran variedad de usos en hospitales, industrias y hogares, muchos de estos materiales contienen plásticos además de fibras de madera. Los costos son mucho menores que los de las telas convencionales tejidas.

TABLAS ESTRUCTURALES

La clasificación de las tablas[21] hechas con partículas de madera no está estandarizada en Estados Unidos, y los términos de tablas de fibras, partículas y hojuelas se refieren generalmente a maderas aglomeradas.

[17]Danish Firm Tests Dry Process for Paper, *Chem. Eng. News* 45 (6) 40 (1967); Sorenson, Analyzing the Use of High-Bulk Filters on Air Formed Paper/Non-woven Output, *Pap. Trade J.* 166 (11) 26 (1982).

[18]TAPPI Monograph Series (literatura actual disponible en TAPPI).

[19]Polymers Roll into Printing Paper Markets, *Chem. Eng.* 78 (6), 62 (1971); Bumpy Road Ahead for Synthetic Paper, *Chem. Eng. News* October 23, 1972, p. 15.

[20]Nonwovens Symposium, *Tappi* 58 (5) 38 (1975), Gould, *Specialty Papers*, Noyes, Park Ridge, N.J., 1976.

[21]Symposiums on Particleboard, Washington State University, 1970–1975.

Las tablas de fibra son hojas rígidas u semirrígidas formadas por procesos húmedos o secos de afelpado de fibras. Las de baja densidad se emplean por lo general para aislamiento. Los nuevos tipos de mediana densidad se utilizan principalmente para muebles, y los de alta densidad se destinan a muebles y tableros. La fibra que se suele emplear procede de maderas blandas o duras, desperdicio de tablones y residuos de aserraderos; la madera se convierte en pulpa mediante procesos mecánicos, termomecánicos o explosivos. Se emplea un poco de adhesivo, generalmente resina de fenol-formaldehído, sobre todo con maderas afelpadas en seco. Es común tratarlos para mejorar su resistencia a las flamas, a la humedad, o para protegerlas contra daño por insectos y pudredumbre.

Los fabricantes de madera aglomeradas usan aserrín, cepilladuras y hojuelas de madera de formas especiales para combinar buenas propiedades físicas con apariencia atractiva. Los adhesivos sintéticos y diferenes condiciones de prensado proporcionan diferencias en densidad, resistencia y grabados superficiales. Las tablas fabricadas con adhesivos a base de resinas tienen alta resistencia y se pueden fabricar con especificaciones especiales predeterminadas. Tienen sus elementos básicos alineados principalmente en una sola dirección. Las maderas hechas de partículas se emplean como base para pisos, corazones de tablas laminadas para muebles y tableros decorativos; además están reemplazando al *triplay* y a la madera en aplicaciones estructurales.

Los laminados a base de papel son hojas de papel tratado con resina aglutinadas bajo alta presión y temperatura; en estas condiciones se hacen rígidas y no tienen características de papel. Dependiendo del proceso utilizado, estos productos pueden tener resina como carga o impregnación. Poseen varias características que las hacen útiles en la industria de la construcción como estabilidad y resistencia, entre otras. En el capítulo 34 se enumeran otros tipos de materiales modificados con polímeros.

REFERENCIAS SELECTAS

Bibliography of Papermaking and U.S. Patents, *TAPPI*, annual.

Britt, K. W. (ed.): *Handbook of Pulp and Paper Technology*, 2d ed., Van Nostrand Reinhold, New York, 1970.

Casey, J. P. (ed.): *Pulp and Paper*, 3d ed., vols. I, II, III, and IV, Wiley-Interscience, New York, 1980.

Chase, A. J. (ed.): *The Use and Processing of Renewable Resources—Chemical Engineering Challenge of the Future*, AIChE Symposium Series 207, vol. 77, 1981.

Clark, J. d'A.: *Pulp Technology and Treatment for Paper*, Miller Freeman, San Francisco, 1979.

Franklin, W. E.: *Solid Waste Management and the Pulp and Paper Industry*, American Paper Institute, 1979.

Gould, F. R.: *Specialty Papers*, Noyes, Park Ridge, N.J., 1976.

Gutcho, M.: *Pulp Mill Processes: Pulping, Bleaching, Recycling*, Noyes, Park Ridge, N.J., 1975.

Gutcho, M.: *Paper Making and Trade: Patents*, Noyes, Park Ridge, N.J., 1975.

Halpern, M. G. (ed.): *Pulp Mill Processes: Developments since 1977*, Noyes, Park Ridge, N.J., 1981.

Harper, D. T.: *Paper Coatings*, Noyes, Park Ridge, N.J., 1976.

Heller, J.: *Papermaking (the Art of Hand-Making Paper)*, Watson-Guptill, New York, 1978.

Instrumentation in the Pulp and Paper Industries, Instrument Society of America, 1973.

Jones, H. R.: *Pollution Control and Chemical Recovery in the Pulp and Paper Industry*, Noyes, Park Ridge, N.J., 1973.

Parham, R. A. and H. M. Kaustinen: *Papermaking Materials, An Atlas of Electron Micrographs*, Graphic Communications Center, Appleton, Wisc., 1974.

Sittig, M.: *Pulp and Paper Manufacture: Energy Conservation and Pollution Prevention*, Noyes, Park Ridge, N.J.

Weiner, J. and R. Lillian: *Energy Production and Consumption in the Paper Industry*, Institute of Paper Chemistry, Appleton, Wisc., 1974.

Capítulo **34**

Industria del plástico

El desarrollo de los plásticos desde el nivel de curiosidades de laboratorio hasta productos hechos a la medida de las necesidades de la industria ha dado por resultado materiales de construcción nuevos y económicos para el ingeniero y el diseñador. Los plásticos pueden reemplazar a los metales y otros materiales y además se pueden utilizar con ellos. Un plástico se puede definir como un material que contiene una sustancia orgánica de gran peso molecular como ingrediente esencial, es sólido en su estado final, y en alguna etapa de su fabricación o su procesamiento en artículo terminado se puede formar mediante flujo. Las materias primas básicas comunes son carbón, compuestos petroquímicos, algodón, madera, gas, aire, sal y agua. Los plásticos son adecuados para gran número de aplicaciones por su fortaleza, resistencia al agua, excelente resistencia a la corrosión, facilidad de fabricación y notable gama de coloración.

El uso de un plástico para una aplicación específica depende de su composición, sus propiedades particulares y el diseño de la parte. Las resinas sintéticas son la principal fuente de plásticos, seguidas de cerca por los derivados de celulosa. Todos los materiales plásticos de construcción tienen sus limitaciones, pero seleccionados debidamente se pueden emplear con el mismo grado de confianza que los metales o las aleaciones.

HISTORIA. El desarrollo de una resina fenólica comercial en 1909 por B. ekland fue el inicio de la industria de los plásticos sintéticos. Su descubrimiento estimuló la búsqueda de otros plásticos y dio lugar a una industria que ha llegado a ser una de las diez mayores de Estados Unidos. El primer plástico de importancia comercial fue el nitrato de celulosa (*Celluloid*), que se descubrió a mediados del siglo XIX, y se empleó por primera vez por Hyatt, quien estaba buscando un sustituto del marfil.

El acetato de celulosa se desarrolló en 1894 como un material menos inflamable y se utilizó ampliamente como base para películas fotográficas y como barniz para el revestimiento de aviones durante la Primera Guerra Mundial. Desde entonces, la introducción de nuevos materiales poliméricos fue rápida. La tabla 34.1 muestra la fecha del descubrimiento y/o la introducción de los primeros plásticos.

CLASIFICACIÓN. Los plásticos se dividen con frecuencia en termofijos, termoplásticos, solubles en aceite y productos preteinados, como se presentan en las tablas 34.2 y 34.3. Basados en su origen se pueden agrupar como resinas naturales, derivados de celulosa, productos proteínicos y resinas sintéticas. En general, excepto cuando se hace notar, las resinas sintéticas formadas por polimerización

Tabla 34.1 Historia de los polímeros

Polímero	Año de introducción
Nitrato de celulosa	1868
Acetato de celulosa	1894
Fenol-formaldehído	1909
Éteres de celulosa	1912
Vinilos	1927
Urea-formaldehído	1929
Acrilatos	1931
Furanos	1934
Poliestireno	1937
Poliamidas	1938
Melamina-formaldehído	1939
Poliésteres	1942
Silicones	1942
Polietileno	1943
Fluorocarbones	1946
Epoxi	1948
Polipropileno cristalino	1957
Fenoxi	1962

Tabla 34.2 Tipos de resinas y plásticos, con algunos nombres comerciales comunes

Resinas termoestables
- Resinas fenólicas: Bakelite, Durez, Catalin, Formica, Indur
- Amino resinas: Plaskon, Beetle, Cymel, Micarta, Melmac
- Resinas alquídicas: Glyptal, Rezyl, Beckol, Dulux
- Resinas epoxi: Epon, Araldite, Ren, Epocast, Marblette
- Poliéster (insaturado) y resinas alílicas: Aropol, Atlas, Dapon
- Resinas silicón: Pyrotex, Dow Corning
- Poliamidas: Vespel, Kapton

Resinas termoplásticas
- Derivados de celulosa
  - Nitrato de celulosa: Celluloid, Pyralin, Nitron
  - Acetato de celulosa: Kodapak, Tenite, Plastacele
  - Propionatos de celulosa: Forticel, Reed
  - Acetato-butirato de celulosa: Tenite II, Kodapak II
  - Etil celulosa: Ethocel, Soplasco, Campco
- Resinas poliméricas
  - Acrilato o poliacrilatos: Plexiglas, Lucite, Acryloid
  - Vinilos: Vinylite, Gelva, Butacite, Koroseal, Alvar, PVA
  - Polivinilidenos: Saran
  - Estirenos: Styron, Lustrex, Loalin
  - Poliamidas: Nylon, Zytel, Kevlar, Nomex
  - Poliéteres: Penton, Calcon, Delrin
  - Polietileno: Polyethylene, Poly-Eth, Tygothene, Pentothene
  - Polipropileno: Poly-Pro, Pro-fax
  - Fluorocarbones: Kel-F, Teflon, Fluosint
  - Poliésteres: Mylar, Celanex, Eknol
  - Policarbonatos: Lexan, Merlon
  - Polisulfonas: Udel, Astrel 360, Victrex, Radel

Tabla 34.3 Clasificación de resinas y plásticos comerciales por su origen

I. Derivados de productos naturales (termoplásticos, excepto donde se indique)
- *A.* Resinas naturales
  1. Resinas de plantas y fósiles
  2. Resinas
  3. Goma laca
  4. Lignina (termoestable)
- *B.* Derivados de celulosa
  1. Celulosa regenerada
     - *a.* Viscosa
     - *b.* Cupramonio
  2. Ésteres de celulosa
     - *a.* Nitrato
     - *b.* Acetato
     - *c.* Propionato
     - *d.* Mezcla de ésteres (nitrato-acetato, acetato propionato, acetato butirato)
  3. Éteres de celulosa
     - *a.* Metil
     - *b.* Etil
     - *c.* Carboximetil
- *C.* Derivados de proteína
  - *a.* Caseína-formaldehído
  - *b.* Zeína (proteína de maíz-formaldehído)
  - *c.* Proteína de soya-formaldehído

II. Resinas sintéticas formadas por polimerización por condensación (termoestables, excepto cuando se indique)
- *A.* Resinas fenólicas
  1. Fenol-formaldehído
  2. Fenol-furfural
  3. Resorcinol-formaldehído
- *B.* Amino resinas
  1. Urea-formaldehído
  2. Melamina-formaldehído
- *C.* Poliésteres
  1. Alquílicas
  2. Alquílicas insaturados o aceite modificado
  3. Policarbonatos (termoplásticos)
- *D.* Poliéteres termoplásticos
  1. Poliformaldehídos
  2. Poliglicoles
- *E.* Poliuretanos (termoplásticos en ciertas condiciones)
- *F.* Poliamidas (termoplásticas)
- *G.* Epóxidos
- *H.* Resinas siliconas (termoplásticas en ciertas condiciones)
- *I.* Ionómeros
- *J.* Polisulfonas
- *K.* Poliimidas

III. Resinas sintéticas formadas por polimerización de adición (termoplásticas)
- *A.* Polietileno
- *B.* Polipropileno
- *C.* Poliisobutileno
- *D.* Polímeros de fluorocarburos
- *E.* Polivinil acetato y derivados
  1. Alcohol polivinílico
  2. Acetales
- *F.* Otros polímeros vinílicos
  1. Éteres polivinílicos
  2. Polímeros divinílicos
  3. Cloruro de polivinilo
- *G.* Cloruro de polivinilideno
- *H.* Poliestireno
- *I.* Polímeros acrílicos

sintéticas formadas por polimerización por adición son termoplásticas (el calor las suaviza y el frío las endurece). Estas dos reacciones son fundamentalmente diferentes.

La polimerización por adición se lleva acabo mediante una serie de conversiones que producen un polímero que tiene una unidad estructural que se repite y es idéntica a la del monómero del que se forma. Los polímeros de condensación tienen una unidad que se repite, a la que le falta ciertos átomos que están presentes en el monómero original. La reacción tiene lugar mediante la combinación de dos o más unidades con la eliminación de una molécula pequeña como el agua, metanol o cloruro de hidrógeno. Durante la polimerización inicial de condensación o después de ella, las cadenas largas del polímero pueden reaccionar entre sí para formar un material "eslabonado en cruz", que es generalmente más duro y resistente que el polímero de cadena lineal. Las propiedades se pueden variar para usos especiales regulando la cantidad de eslabonamiento en cruz.

Otra variación en el producto final se logra polimerizando simultáneamente dos o más tipos de monómeros. Regulando cuidadosamente las cantidades relativas de los monómeros y las condiciones de reacción e iniciadores se controlan las propiedades del polímero final. Se pueden formar tres tipos de copolímeros, dependiendo de las condiciones.

Copolímero al azar $M_1M_2M_2M_1M_1M_1M_2$
Copolímero alternante $M_1M_2M_1M_2M_1M_2$
Copolímero en bloque $M_1M_1M_1M_1M_2M_2M_2M_2$

Las propiedades de los plásticos se pueden modificar reforzándolos con diferentes materiales, generalmente algún tipo de fibra. Las fibras que se suelen utilizar son las fibras de celulosa, de vidrio, de carbón, aramídicas y filamentos metálicos. La tabla 34.4 muestra algunas comparaciones entre plásticos reforzados y los que no lo están.

Los plásticos de ingeniería[1] son materiales de alta resistencia y rendimiento que pueden sustituir al metal en muchos usos. Existe gran variedad de plásticos de ingeniería. Cada uno tiene sus propiedades especiales, por lo que hay que tener mucho cuidado al escoger una resina para un empleo determinado. Estos materiales son muchas veces los plásticos normales, que han sido cuidadosamente fabricados para darles propiedades de calidad extraordinaria. Estos materiales tienen mejor resistencia al desgaste, al impacto y a los productos corrosivos así como excelentes propiedades eléctricas. Algunos empleos son para defensas y tableros de instrumentos para automóviles, bombas, válvulas y engranes, así como ejes motrices y transmisiones en equipo de servicio pesado. Muchos de los plásticos comunes se usan como plásticos de ingeniería como los acetales, fluoroplásticos, nylon, polióxido de fenileno, policarbonatos, polisulfuro de fenileno, polisulfonas, poliéter-imidas, polietersulfonas, nylon-polieteramidas en bloque y algunos otros copolímeros.

Los nombres comunes de los plásticos coinciden muchas veces con los nombres comerciales y a veces se identifican mediante abreviaturas. Algunas de las abreviaturas internacionales se encuentran en la tabla 34.5.

[1]Engineering Plastics, *Chem. Eng.* 89 (16) 42 (1982); *Mod. Plast.* 59 (1) 62 (1982); *Plast. Eng.* 38 (1) 17 (1982).

Tabla 34.4 Comparación de algunos plásticos reforzados y no reforzados

	Nylon 6/6			Poliéster			Polisulfona		
	No reforzado	40% fibra C	40% fibra de vidrio	No reforzada	30% fibra C	30% fibra de vidrio	No reforzada	30% fibra C	30% fibra de vidrio
Gravedad específica	1.14	1.34	1.46	1.32	1.47	1.52	1.24	1.37	1.45
Absorción de agua, 24 h, %	1.6	0.4	0.6	0.08	0.06	0.04	0.20	0.15	0.20
Resistencia a la tensión, MPa	81	276	214	55	138	134	70	131	124
Resistencia a la flexión, MPa	103	414	290	896	200	193	106	176	165
Elongación a la tensión, %	10	3–4	2–3	10	2–3	3–4	50–100	2–3	3–4
Esfuerzo cortante, MPa	66	96	83	55	—	55	62	48	65
Distorsión por calor temp. a 1820 kPa, °C	65	260	260	68	221	221	173	184	184

FUENTE: Katz and Milewski (eds.), *Handbook of Fillers and Reinforcements for Plastics*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1978.

Tabla 34.5 Abreviaturas internacionales de nombres de plásticos

Abreviatura	Nombre del plástico
CA	Acetato de celulosa
CPVC	Poli(cloruro de vinilo) clorinado
MF	Resina melamina-formaldehído
NBR	Poli(acrilonitrilo co-butadieno)
PAN	Poliacrilonitrilo
PC	Policarbonato de bisfenol A
PE	Polietileno
PETP	Poli(etilén tereftalato)
PF	Resinas fenol-formaldehído
PIB	Poliisobutileno
PMMA	Poli(metil metacrilato)
POM	Polioximetilén
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
PTFE	Politetrafluoroetileno
PUR	Poliuretano
PVAC	Poli(vinil acetato)
PVAL	Poli(alcohol vinílico)
PVB	Poli(vinil butiral)
PVC	Poli(cloruro de vinilo)
PVDC	Poli(cloruro de vinilideno)
PVDF	Poli(fluoruro de vinilideno)
PVP	Poli(vinil pirolidona)
UF	Resinas urea-formaldehído

FUENTE: Fried, Polymer Technology, Part 1, *Plast. Eng.* 38 (6) 54 (1982).

USOS Y ECONOMÍA. Los plásticos no son intercambiables. Cada uno tiene sus propiedades y características individuales que lo hacen útil para ciertas aplicaciones. La tabla 34.6 enumera las propiedades y características de muchos de los materiales producidos comercialmente. Las tablas 34.7 y 34.8 proporcionan los precios de venta y la producción en Estados Unidos de varios materiales representativos.

MATERIAS PRIMAS

Productos químicos intermedios[2] y monómeros

FENOL.[3] El fenol se ha producido a través de los años mediante diversos procesos. Muchas de las compañías productoras de fenol lo utilizan y no lo venden. El principal proceso empleado en Estados Unidos es la peroxidación de cumeno (isopropil bence-

$$\underset{\text{Cumeno}}{C_6H_5CH(CH_3)_2} \xrightarrow[130\,°C]{\text{[illegible]}} \underset{\text{Hidroperóxido de cumeno}}{C_6H_5C(CH_3)_2OOH} \xrightarrow[55\text{–}65\,°C]{10\text{–}25\%\ H_2SO_4} \underset{\text{Fenol}}{C_6H_5OH} + \underset{\text{Acetona}}{CH_3COCH_3}$$

[2]Como en otros capítulos, se presentan intermediarios cuyo consumo principal es en una industria de proceso químico cubierto en otro capítulo.

[3]ECT, 3d ed., vol. 17, 1981, p. 373.

Tabla 34.6 Resumen de propiedades y aplicaciones de resinas

Tipo de resina	Propiedades	Aplicaciones
Fenólicas	Buena fuerza, estabilidad al calor y resistencia al impacto, elevada resistencia a la corrosión química y penetración de humedad, buen maquinado	Resinas de impregnación, balatas para frenos, resinas de hule, componentes eléctricos, madera estructural, laminador, colas, adhesivos, moldes
Aminas	Buena resistencia al calor, resistentes a disolventes y productos químicos, extrema dureza superficial, resistentes a la decoloración	Compuestos moldeables, adhesivos, resinas para laminación, recubrimientos para papel, tratamientos para textiles, madera terciada, platos, estructuras decorativas
Poliésteres	Extrema adaptabilidad en procesamientos, excelente resistencia al calor, a los productos químicos y a la flama, bajo costo; excelentes propiedades mecánicas y eléctricas	Construcción, masilla para reparación de automóviles, esquíes, cañas para pescar, componentes para lanchas y aviones, recubrimientos, artefactos decorativos, botellas
Alquidálicas	Excelentes propiedades eléctrica y termales, adaptabilidad en flexibilidad o rigidez, buena resistencia química	Aislamiento eléctrico, componentes electrónicos, masillas, partes reforzadas con fibra de vidrio, pinturas
Policarbonatos	Alto índice de refracción, excelentes propiedades químicas, eléctricas y térmicas; estabilidad dimensional, transparencia; auto-extinguibles; resistentes al manchado; buena resistencia a la deformación	Sustitución de metales, cascos protectores, lentes, componentes eléctricos, películas fotográficas, fundición a troquel, aisladores
Poliamidas	Fuertes, resistentes y moldeables, ligeros; resistentes a la abrasión; bajo coeficiente de fricción; buena resistencia química, auto-extinguibles	Cojinetes no lubricados, fibras, engranes, artefactos, suturas, cuerdas para pescar, pulseras para relojes, envases, botellas
Poliamidas aromáticas	Resistencia a altas temperaturas	Refuerzo de matrices orgánicas
Poliimidas	Resistencia a temperaturas altas	Partes moldeadas, películas y resinas para laminación para temperaturas elevadas hasta de 180 °C
Poliuretanos	Extrema adaptabilidad combinados con otras resinas, buenas propiedades físicas, químicas y eléctricas	Aislamientos, forros interiores de espuma para ropa, aglutinantes para combustibles de cohetes, elastómeros, adhesivos
Poliéteres	Excelente resistencia a la corrosión por ácidos, álcalis y sales comunes; se pueden soldar a costura y maquinar para ajustar con cualquier tipo, forma y tamaño de estructura	Recubrimientos, engranes para bombas, partes para medidores de agua, superficies de cojinetes, válvulas
Epóxidos	Excelente resistencia química, buenas propiedades de adhesión, fuertes y resistentes con poco encogimiento durante curado, excelentes propiedades eléctricas, buena resistencia al calor	Laminados, adhesivos, pisos, forros, hélices, recubrimientos, estructuras de filamento enrollado (cuerpos para cohetes)
Siliconas	Buena estabilidad térmica y a la oxidación, flexibles, excelentes propiedades eléctricas, inertes por lo general	Agentes desmoldeantes, hules, laminados, resinas para encapsular, agentes antiespumantes, usos para resistencia al agua
Ionómeros	Excelente fortaleza, resistencia a la abrasión y transparencia, sobresalientes propiedades de flexión a bajas temperaturas	Empaque para piel y ampollas, soporte para talón, zapatos, botas para esquiar, defensas de automóviles, cubiertas para pelotas de golf
Fenóxicas	Facilidad de moldeo, buena estabilidad térmica, poco encogimiento en moldes, [illegible]	Recubrimientos para superficie, adhesivos, aglutinantes, partes elec-

Tabla 34.6 Resumen de propiedades y aplicaciones de resinas *(continúa)*

Tipo de resina	Propiedades	Aplicaciones
Polietileno	Excelente resistencia química, bajo factor de potencia, resistencia mecánica escasa, resistencia sobresaliente a vapores y humedad, muy flexible	Películas y hojas para envases, envases, aislamiento para cables de alambre, tubería, forros, recubrimientos, moldes, juguetes, artefactos domésticos
Polipropileno	Incoloro e indoro, baja densidad; buena resistencia al calor, "irrompible", excelente dureza superficial, excelente resistencia química, buenas propiedades eléctricas	Artículos domésticos, equipo médico (puede esterilizarse), artefactos, juguetes, componentes electrónicos, tubos y tubería, fibras y filamentos, recubrimientos
Polibutileno	Excelente resistencia a lodos abrasivos, buena resistencia química, fuerte, mejor resistencia al calor que el polietileno	Tubos y tubería, películas, y en combinaciones proporciona fuerza y resistencia
Fluorocarburos	Bajo coeficiente de fricción, poca permeabilidad, baja absorción de humedad, excepcional resistencia química, bajo poder dieléctrico	Aislante eléctrico, sellos mecánicos, empaques, recubrimientos internos para equipo químico, cojinetes, recubrimiento de sartenes, aplicaciones criogénicas
Cloruro de Polivinilo	Excelentes propiedades físicas, excelente resistencia química, facilidad de proceso, bajo costo relativo, auto-extinguible, combinable con otras resinas	Tubos y tubería, conexiones, adhesivos, impermeables y pantalones para bebé, paneles de construcción, cestos para desperdicio, burletes, zapatos
Acrílicas	Claridad de cristal, resistencia sobresaliente a la intemperie, regular resistencia química, buena resistencia a la tensión y al impacto, resiste exposición a rayos ultravioleta	Paneles decorativos y estructurales, domos vidriados masivos, sistemas de calaveras de automóviles, mosaicos translúcidos para pisos iluminados, ventanas, pabellones, anuncios, recubrimientos, adhesivos, elastómeros
Poliestireno	Bajo costo, facilidad de procesamiento; excelente resistencia a ácidos, álcalis y sales; se ablandan con hidrocarburos; excelente claridad, adaptabilidad	Aislamiento, tubería, espumas, torres de enfriamiento, recipientes de paredes delgadas, artefactos, hules, instrumentos y tableros de automóviles
Celulósicas	Fortaleza sobresaliente, alta resistencia al impacto, alta resistencia eléctrica, baja conductividad térmica, lustre superficial notable	Acabados para textiles y papel, agentes espesantes, cintas magnéticas, envases, tubos
Furanos	Excelente resistencia a ácidos y bases, buenas propiedades adhesivas	Laminados, recubrimientos, impregnantes, forros para tanques de combustibles para cohetes, losetas para pisos, ruedas abrasivas

FUENTE: *Modern Plastics Encyclopedia*, 1981-1982; *Chem. Eng. Prog.* 76 (1) 57 (1980)

no). La conversión de cumeno a hidroperóxido de cumeno proporciona del 25 al 50% de rendimiento por pasada (Fig. 34.1). El hidroperóxido de cumeno, que tiene las peligrosas propiedades explosivas de otros hidroperóxidos, se descompone formando acetona y fenol en presencia de ácido sulfúrico. El subproducto acetona domina el mercado de la acetona. El fenol se puede preparar a partir de tolueno y hay una pequeña planta en Estados Unidos que lo produce por este proceso, que se utiliza ampliamente en Europa.

$$\underset{\text{Tolueno}}{C_6H_5CH_3} + 1.5\ O_2 \xrightarrow[\text{Sal de Co}]{150°C} \underset{\text{Ácido benzoico}}{C_6H_5COOH} + H_2O$$

Tabla 34.7 Precio de venta de varias resinas

Tipo	Precio promedio de venta, dólares por kilogramo					
	1937	1954	1964	1971	1981	1982
Polietileno	—	0.97	0.46	0.26	1.03	0.88
Vinilos	1.52	0.90	0.64	0.35	0.70	0.70
Estirenos	1.58	0.68	0.46	0.42	1.12	0.99
Fenólicas	—	0.57	0.53	0.46	0.99	0.99
Poliésteres	—	—	0.68	0.51	1.54	1.17
Urea y melaminas	1.21	0.53	0.57	0.77	1.28	1.03
Alquídicas	0.44	0.66	0.57	0.77	1.28	1.03
Poliamida (nylon)	—	3.52	2.05	1.21	3.19	—
Polipropileno	—	—	0.53	0.29	0.88	1.17
Resinas epoxi	—	—	1.30	1.01	2.20	2.77

FUENTE: *Synthetic Organic Chemicals*, U.S. Tariff Commission.

$$C_6H_5COOH + 0.5O_2 \xrightarrow[230°C]{\text{Sales de Cu/Mg}} \underset{\text{Fenol}}{C_6H_5OH} + CO_2$$

En 1982 se produjeron casi 1×10^9 gramos en Estados Unidos al precio de 70 a 75 centavos de dólar por kilogramo.[4]

FORMALDEHÍDO.[5] El formaldehído resulta de una oxidación exotérmica y de una deshidrogenación endotérmica del metanol, como se ve en la figura 34.2.

$$CH_3OH + \tfrac{1}{2}O_2 \xrightarrow{Ag} CH_2O + H_2O \qquad \Delta H = -156\ kJ$$
$$CH_3OH \rightarrow CH_2O + H_2 \qquad \Delta H = +85\ kJ$$

Estas dos reacciones tienen lugar simultáneamente en las unidades comerciales por medio de una reacción balanceada, llamada autotermal porque la reacción oxidante proporciona el calor para que la deshidrogenación se realice. Alrededor de 50 a 60% de formaldehído se forma con la reacción exotérmica. La oxidación requiere 1.6 metros cúbicos de aire por kilogramo de metanol reaccionado, reacción que se sostiene cuando pasan dos corrientes de estos dos materiales. El metanol fresco y reciclado se vaporizan, sobrecalientan y pasan al mezclador metanol-aire. El aire atmosférico se purifica, comprime y precalienta a 54 °C en un cambiador de calor con aletas. Los productos salen del convertidor a 620 °C y a una presión de 34 a 69 kPa absoluta. El convertidor es un pequeño recipiente con chaqueta de agua que contiene un catalizador de plata. Alrededor del 65% de metanol se convierte. El efluyente contiene alrededor del 25% de formaldehído, que se absorbe con el exceso de metanol y se envía al tanque

[4]Key Chemicals, *Chem. Eng. News* **60** (31) 10 (1982).

[5]Walker, *Formaldehyde*, ACS Monograph 159, Reinhold, New York, 1964; Austin, Industrially Significant Organic Chemicals, *Chem. Eng.* **81** (11) 101 (1974); Diem, Formaldehyde Routes Bring Cost, Production Benefits, *Chem. Eng.* **85** (5) 83 (1978); ECT, 3d ed., vol. 11, 1981, p. 231.

Tabla 34.8 Plásticos y resinas, producción en Estados Unidos (en toneladas métricas)

Material	1974	1979	1981
Polietileno			
Alta densidad	128 700	221 950	212 420
Baja densidad	270 936	354 488	340 925
Polipropileno	—	176 652	176 496
Alcohol polivinílico	64 400	61 235	61 236
Cloruro de polivinilo	220 000	278 420	255 467
Resinas estirénicas	188 335	151 300	163 430
Fenólicas	60 555	78 605	58 510
Poliésteres	41 320	53 550	44 270
Urea y melaminas	45 360	70 170	59 740
Epóxicas	11 290	17 795	17 795

FUENTES: *Chem. Eng. News* **60** (8) 6 (1982); **60** (35) 10 (1982); *Chem. Mark. Rep.* October 19, 1981.

FACULTAD ... CIENCIAS QUÍMICAS ... BIBLIOTECA ... CIUDAD UNIVERSITARIA

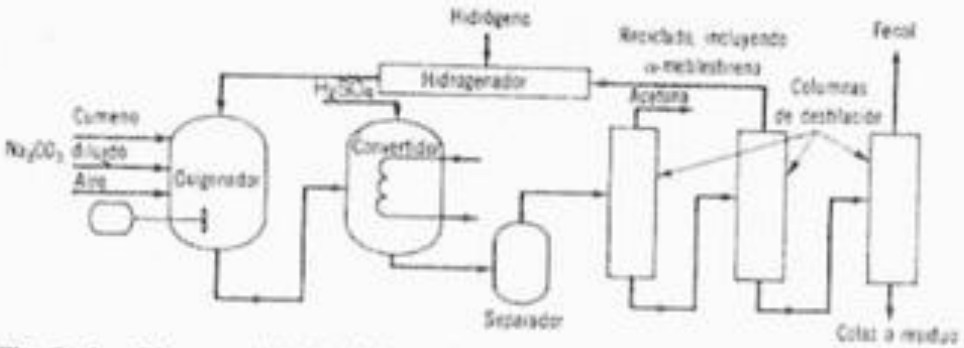


Fig. 34.1. Diagrama de flujo de la producción de fenol a partir de cumeno.

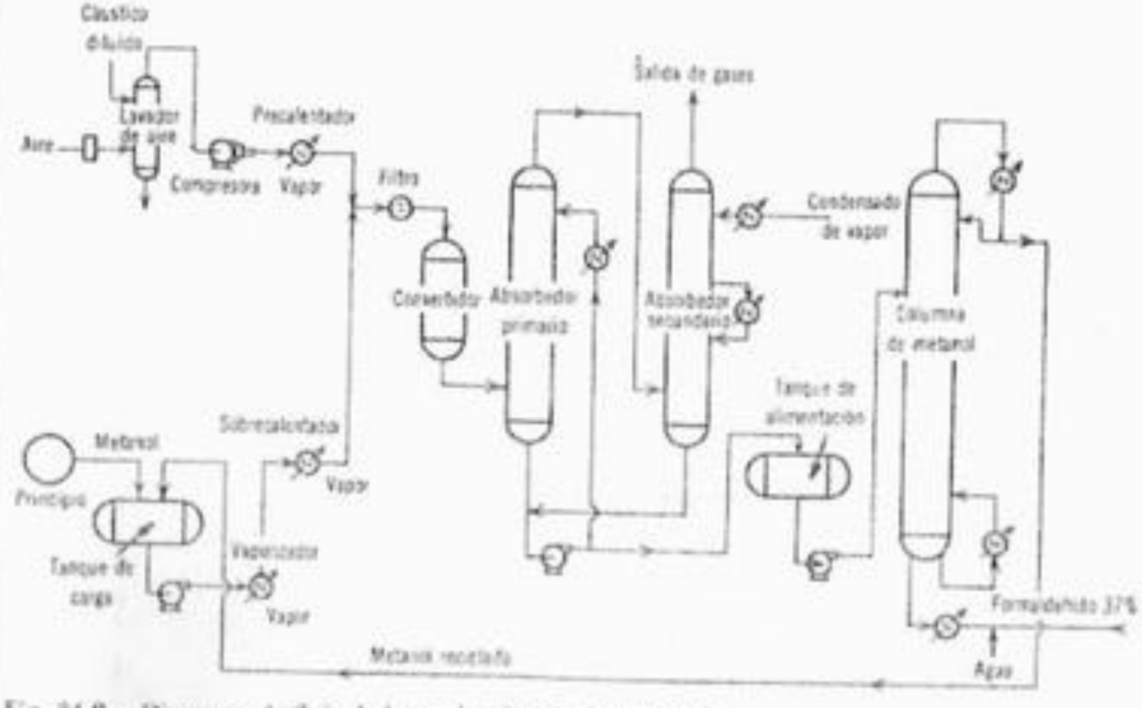
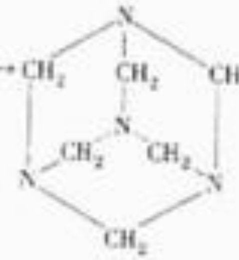


Fig. 34.2. Diagrama de flujo de la producción de formaldehído.

de reposición. Este último alimenta la columna de metanol donde se separa el metanol reciclado por arriba y del fondo sale una corriente de formaldehído con un bajo porcentaje de metanol. Con agua se ajusta el contenido de formaldehído a 37% y se vende como formalina. El rendimiento de la reacción es 85 a 90%. El catalizador se envenena fácilmente, así que se debe emplear equipo de acero inoxidable para proteger al catalizador de la contaminación con metal.

En 1982 se produjeron alrededor de 2.2×10^5 t de solución al 37% (formalina) en Estados Unidos al precio de 19 a 20 centavos de dólar por kilogramo.[6,6a]

HEXAMETILENTETRAMINA. La evaporación del producto de la reacción de formaldehído con amoniaco produce hexametilentetramina.

$6CH_2O + 4NH_3 \longrightarrow$  $+ 6H_2O \qquad \Delta H = -118$ kJ

Este compuesto se utiliza como antiséptico de las vías urinarias (Urotropina), en la industria de hule, en la preparación del explosivo ciclonita (Cap. 22) y principalmente en la fabricación de resinas de fenol-formaldehído, donde se conoce como "hexa".

ÉSTERES VINÍLICOS. Los ésteres se forman por la adición de ácidos al acetileno.

$$CH{\equiv}CH + CH_3COOH \rightarrow \underset{\text{Acetato de vinilo}}{CH_3COOCH{=}CH_2} \qquad CH{\equiv}CH + HCl \rightarrow \underset{\text{Cloruro de vinilo}}{CH_2{=}CHCl}$$

Si son dos moléculas de ácido, se forma un compuesto como el 1,1-etano diacetato:

$$CH{\equiv}CH + 2CH_3COOH \rightarrow (CH_3COO)_2CHCH_3$$

El cloruro de vinilo se prepara usualmente por oxiclorinación (deshidroclorinación) de etileno.[7] Véase la figura 34.3 que presenta un diagrama de flujo para las siguientes reacciones:

CLORINACIÓN.

$$CH_2{=}CH_2 + Cl_2 \rightarrow \underset{\text{Dicloroetano}}{CH_2ClCH_2Cl}$$

[6]Key Chemicals, *Chem. Eng. News* **60** (13) 26 (1982).

[6a]t = 1000 kg.

[7]Austin, The Industrially Significant Organic Chemicals, *Chem. Eng.* **81** (6) 87 (1974); *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Wiley, New York, 1964-1971 (de aquí en adelante referido como EPST), vol. 16, 1971, p. ...

OXICLORINACIÓN.

$$CH_2{=}CH_2 + \tfrac{1}{2}O_2 + 2HCl \xrightarrow{CuCl_2} CH_2ClCH_2Cl + H_2O$$

DESHIDROCLORINACIÓN.

$$\underset{\text{Dicloroetano}}{CH_2ClCH_2Cl} \xrightarrow{\text{Horno de craqueo}} \underset{\text{Cloruro de vinilo}}{CH_2{=}CHCl} + HCl$$

El catalizador $CuCl_2$ (soportado en un medio fijo inerte) puede reaccionar de la siguiente manera:

$$CH_2{=}CH_2 + 2CuCl_2 \rightarrow CH_2ClCH_2Cl + Cu_2Cl_2$$
$$Cu_2Cl_2 + \tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow CuO \cdot CuCl_2$$
$$CuO \cdot CuCl_2 + 2HCl \rightarrow 2CuCl_2 + H_2O$$

La exposición a vapores de cloruro de vinilo, incluso en concentraciones muy pequeñas, causa el desarrollo de cáncer del hígado en algunos obreros. El gobierno de Estados Unidos exige que la exposición de los trabajadores al cloruro de vinilo monomérico sea menor de 1 ppm en un periodo de 8 horas, y no mayor de 5 ppm en cualquier periodo de 15 minutos. Para lograrlo se requieren sistemas de abatimiento de la contaminación amplios y costosos.[8] El acetato de vinilo[9] también se produce con etileno en un proceso de fase vapor. La mezcla de alimentación es de etileno, ácido acético

[8]Bertram, Minimizing Emissions from Vinyl Chloride Plants, *Environ. Sci. Techol.* **11** 864 (1977).

[9]Carron y Galloway, "Vinyl Acetate from Ethylene," *Chem. Eng.* **80** (9) 92 (1973); *Hydrocarbon Process.* **60** (11) 233 (1981); *Modern Plastics Encyclopedia*, 1981-1982 (de aquí en adelante referido como MPE).

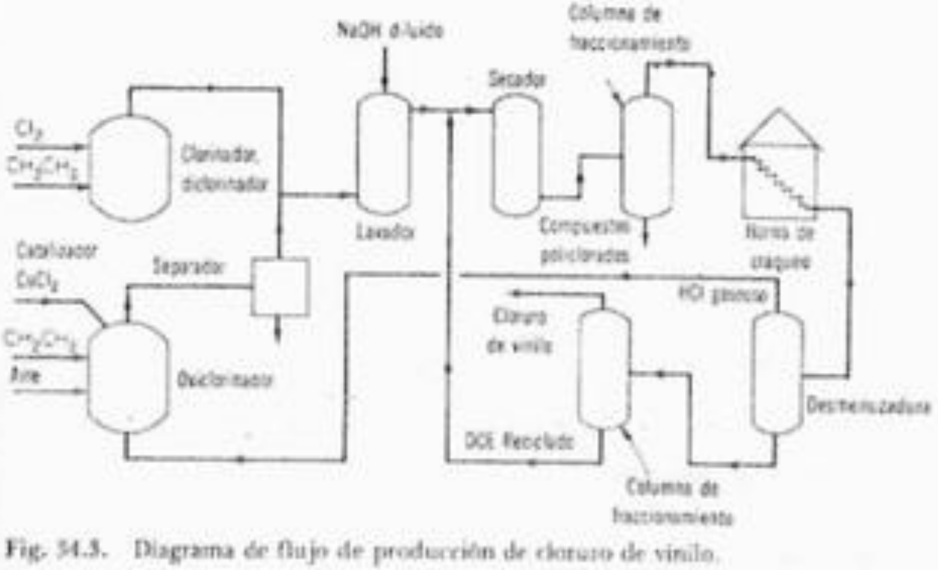


Fig. 34.3. Diagrama de flujo de producción de cloruro de vinilo.

y oxígeno, que se pasa a través de un reactor tubular de lecho fijo. El catalizador es un metal noble, probablemente paladio, que tiene una duración de varios años.

ANHÍDRIDO FTÁLICO.[10] El anhídrido ftálico es una de las materias primas intermedias más importantes en la industria de los plásticos. La figura 34.4 enumera el patrón de usos finales de este compuesto. El proceso para la preparación de anhídrido ftálico es la oxidación controlada de orto-xileno o naftaleno.

La oxidación es una de las conversiones más útiles de la tecnología de la química orgánica. El agente más barato es el aire, pero el oxígeno se emplea a veces. Para las reacciones en fase líquida hay gran cantidad de agentes oxidantes de uso industrial, como el ácido nítrico, los permanganatos, la pirolucita, los dicromatos, el anhídrido crómico, los hipocloritos, los cloratos, el peróxido de plomo y el peróxido de hidróge-

[10]ECT, 3d ed., vol. 17, 1982, pp. 738–746.

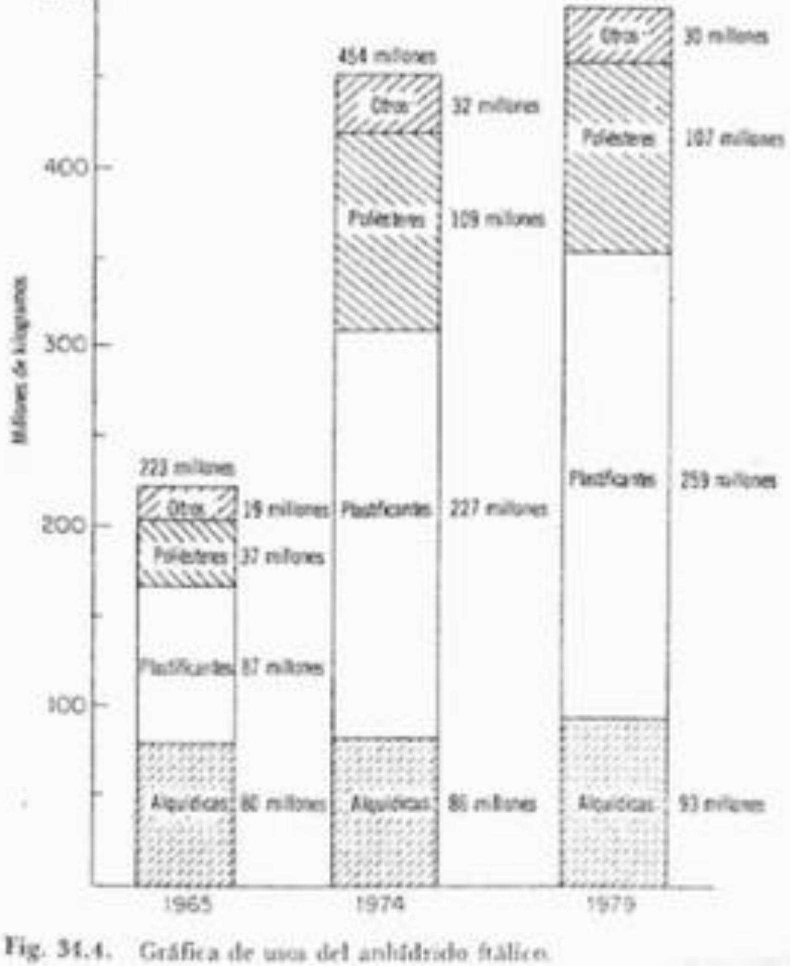


Fig. 34.4. Gráfica de usos del anhídrido ftálico.

no. El agua y el dióxido de carbono y otras muchas sustancias oxidadas son los subproductos de la oxidación principal. Cuando el carbón vegetal o de piedra (amorfo) se convierte en dióxido de carbono $\Delta H = -404$ kJ/g-mol[11], y cuando el hidrógeno arde para formar agua (gaseosa), $\Delta H = -242$ kJ/g-mol. Estos cambios de energía, aunque son la base de las combustiones, frecuentemente acompañan la oxidación controlada, como en la formación de anhídrido ftálico y ácido maleico. En la mayor parte de las oxidaciones, aunque se puede disminuir la formación de dióxido de carbono y agua, el cambio de energía es grande y exotérmico. Esto exige cuidado especial en el diseño y construcción del equipo para asegurar una transferencia eficiente de calor y para evitar que la oxidación controlada se convierta en combustión.

El proceso de naftaleno, con un catalizador adecuado, fue descubierto por Gibbs y Conover.[12] También fue necesario elaborar equipo adecuado para eliminar la gran cantidad de calor liberado y para mantener la temperatura dentro de límites favorables estrictos. Uno de los artefactos que dieron mejor resultado fue patentado por Downs[13] y se describe en principio en la figura 34.5. En el reactor Downs la temperatura se controla elevando o reduciendo el punto de ebullición del mercurio mediante la elevación o reducción de la presión de un gas inerte (nitrógeno) en el sistema de ebullición y condensación del mercurio. Se han propuesto otros medios de transmisión de calor, como el agua, el azufre, el difenilo, el óxido de difenilo, amalgamas de mercurio y mezclas fundidas de nitrato-nitrito. Los productos se enfrían rápidamente a cerca de 125 °C (aproximadamente el punto de rocío del anhídrido ftálico) y luego se subliman o destilan.

Se han producido cambios fundamentales en la fabricación de anhídrido ftálico. El primero fue el cambio de la procedencia del naftaleno. El suministro a partir de al-

[11]Para carbón, el equivalente kJ/kg = −32 560; para hidrógeno, −120 950.

[12]U.S. Patent 1 285 217 (1918).

[13]U.S. Patent 1 604 739 (1926); 1 789 909 (1931); 1 873 876 (1932).

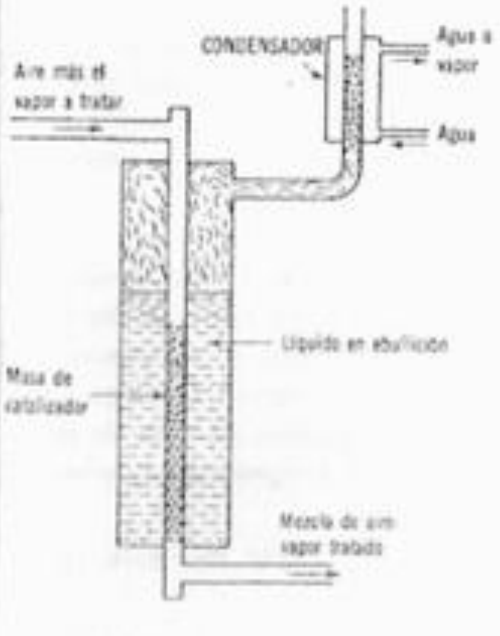


Fig. 34.5. Aparato para la eliminación de calor mediante la ebullición de un líquido.

quitrán de hulla iba en disminución y se complementó mediante el desarrollo de una fuente más pura de compuestos petroquímicos por la desmetilación de metil-naftalenos (Cap. 37). El segundo cambio fue el empleo de un lecho fluido del catalizador V_2O_5 en vez del lecho fijo que se utilizó con buenos resultados durante mucho tiempo. El tercer cambio fue el empleo de orto-xileno en cualquiera de los procesos mencionados antes. Un cuarto cambio consistió en el desarrollo de otros catalizadores que podían funcionar con naftaleno u orto-xileno. El quinto cambio consistió en la eliminación del gran calor de reacción utilizando un baño de sal fundida. Esto hizo posible la recuperación de algo del calor de reacción para generar vapor. Algunos de estos cambios se ilustran en la figura 34.6 de un proceso de lecho fijo, y hay más detalles disponibles en las referencias.[14]

Si quemamos completamente naftaleno para formar dióxido de carbono y agua, se liberan 41 870 kJ/kg de naftaleno. Durante la conversión de naftaleno en anhídrido ftálico, $\Delta H = -12\ 700$ kJ/kg de naftaleno oxidado. En la operación real de la reacción tiene lugar una exotérmica de 14 000 a más de 23 000 kJ/kg de naftaleno, debido a cierta cantidad de combustión completa que siempre ocurre.

Se han realizado modificaciones recientes al proceso para reducir la cantidad de energía que se requiere. Estos procesos de baja energía aumentan las cargas de aire a hidrocarburo, de modo que se encuentran en los límites explosivos. El límite inferior explosivo para orto-xileno o naftaleno mezclados con aire es de 43 g/m³ a STP (temperatura y presión estándar). El reactor se diseñó para soportar explosiones y el catalizador, V_2O_5 más TiO_2 sobre un soporte inerte, sirve para detener una explosión. Se asegura que los requerimientos eléctricos se han reducido desde 3300 hasta 600 MJ por tonelada de anhídrido producido y se han eliminado las necesidades de aceite combustible.

METIL ACRILATO Y METACRILATO.[15] Los monómeros metil y etil acrilato, así como metil, etil y butil metacrilatos se fabrican en grandes cantidades. Los procedimientos

[14]Zimmer, Low Air-Feedrate Cuts Phthalic Anhydride Costs, *Chem. Eng.* **81** (5) 82 (1974); Phthalic Anhydride Made with Less Energy, *Chem. Eng.* **86** (3) 62 (1979); Dow and Miserlis, Recover Power from Phthalic Plants, *Hydrocarbon Process.* **56** (4) 167 (1977).

[15]ECT, 3d ed., vol. 1, 1978, pp. 386–409; *MPE*, 1981–1982; *Chem. Eng. News* **59** (30) 37 (1981); *Chem. Week* **129** (5) 37 (1981).

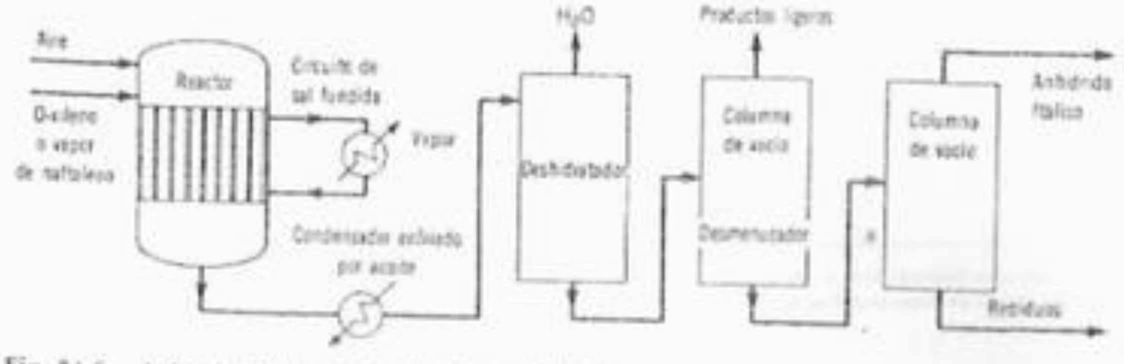
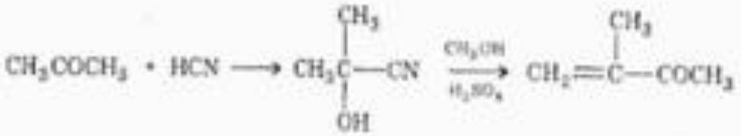


Fig. 34.6. Anhídrido ftálico vía oxidación en lecho fijo

de producción de resinas acrílicas por la síntesis de Dow-Badische-Reppe, se basan en la reacción:

$$CH_2=CH_2 + CO + ROH \rightarrow CH_3CH-COOR$$

El método usual para preparar metil metacrilato es por medio de la reacción de cianuro de hidrógeno con acetona y tratamiento subsecuente con alcohol metílico.



El proceso más reciente para producir MMA emplea la oxidación catalítica de isobutileno o *ter*-butil alcohol, con lo que se dice es posible obtener rendimientos del 70%. Sin embargo, actualmente el alcohol *ter*-butílico es más valioso como acrecentador del octanaje de la gasolina, así que continuará utilizándose el proceso de cianhidrina.

Otras materias primas

PRODUCTOS NATURALES. La celulosa, materia estructural del mundo vegetal, es un polímero compuesto por 50 a 100 unidades de disacárido de celulosa. La celobiosa hidrolizada proporciona dos moléculas de glucosa y es similar a la maltosa. Sin embargo, la maltosa es un α-glucósido, mientras que la celubiosa es β-glucósido. La separación y purificación de la celulosa se analiza en el capítulo 33.

Tabla 34.9 Clasificación de cargas y reforzantes

Origen orgánico	Origen inorgánico
Celulósico	Cargas minerales
Harina de madera	Carbonato de calcio
Harina de conchas	Mica
Algodón	Caolín
α-celulosa	Sílice
Pulpa para papel	Talco
Textiles desmenuzados	Carburo
Henequén	Óxidos metálicos
Carbonáceos	Sulfatos
Filamentos de grafito	Silicatos
Negros de carbón	Titanatos
Sintéticos	Metales pulverizados
Hilados y fibras de Aramid	Hierro
	Plomo y zinc
	Cobre
	Aluminio
	Filamentos
	Fibra de vidrio
	Fibras basálticas
	Boro y otros metales
	Óxido de aluminio

FUENTE: Katz and Milewski (eds.), *Handbook of Fillers and Reinforcements for Plastics*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1978.

PLASTIFICANTES. Los plastificantes son sustancias orgánicas que se agregan a los plásticos para facilitar su manejo durante la fabricación, para ampliar o modificar las propiedades naturales de los plásticos, y para desarrollar propiedades nuevas y mejoradas que no se presentaban en la resina original. Los plastificantes reducen la viscosidad y facilitan el moldeo y formado. También imparten flexibilidad y otras propiedades deseables a los productos finales.

CARGAS Y REFORZADORES. Se pueden agregar muchos materiales a los plásticos para aumentar su resistencia y conductividad térmica, para disminuir su distorción en caliente y reducir la expansión térmica. La tabla 34.9 clasifica las diferentes cargas y reforzadores que se emplean. Antes se empleaba el asbesto, pero debido a sus propiedades carcinógenas en el ser humano, ya no es una carga aceptable.

PROCESOS DE FABRICACIÓN[16]

Procesos generales de polimerización

POLIMERIZACIÓN A GRANEL. La polimerización a granel se puede llevar a cabo en estado líquido o de vapor. Los monómeros y el activador se mezclan en un reactor y se calientan o enfrían según sea necesario. Como la mayor parte de las reacciones de polimerización son exotérmicas, hay que tener un medio para eliminar el exceso de calor. En algunos casos, los polímeros son solubles en sus monómeros líquidos, lo que causa un enorme incremento en la viscosidad de la solución. En otros casos, el polímero no es soluble en el monómero y se precipita después de que se inicia la polimerización.

POLIMERIZACIÓN EN SOLUCIÓN. Este método se emplea cuando el calor exotérmico es demasiado grande para poderlo controlar en una polimerización a granel. El monómero y el iniciador se disuelven en un disolvente no reactivo que sirve para reducir la velocidad de la reacción y así moderar la cantidad de calor que se desprende. Este calor se puede controlar refluyendo el disolvente. La concentración de polímero debe ser, generalmente, baja para evitar una viscosidad demasiado grande. Este método produce polímeros de peso molecular medio.

POLIMERIZACIÓN EN SUSPENSIÓN. En este proceso el monómero se suspende en agua mediante agitación, y se agregan estabilizadores como talco, tierra de batán y bentonita para estabilizar la suspensión y evitar que los glóbulos de monómero se adhieran entre sí. Normalmente, el iniciador es soluble en el monómero. Cada glóbulo de monómero se polimeriza como una perla de alto peso molecular. El calor de polimerización se elimina con el agua y ello permite un control de temperatura exacto. El

[16]Driver, *Plastics Chemistry and Technology*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1979.

estabilizador se debe separar del polímero, y entonces debido a veces a una solubilidad parcial del monómero y el agua, se lleva a cabo una polimerización subsidiaria en la fase acuosa lo que produce un polímero de peso molecular bajo.

POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN. Es similar a la polimerización en suspensión, pero el monómero se rompe en pequeñas gotitas que forman agregados llamados micelas. El monómero está en el interior de las micelas y el iniciador en el agua. Se utiliza jabón, u otro agente emulsificante, para estabilizar las micelas. El iniciador se difunde en la micela para que se inicie el crecimiento del polímero. Las polimerizaciones en emulsión son rápidas y se llevan a cabo a temperaturas relativamente bajas. La fase acuosa absorbe el calor desprendido durante la reacción. Se pueden preparar polímeros de peso molecular muy alto con este proceso.

Productos de condensación-polimerización

FENÓLICOS. Se denominan resinas fenólicas a un grupo de resinas sintéticas que probablemente sean las más variadas y flexibles que conocemos. Se pueden fabricar de casi cualquier compuesto fenólico y un aldehído. Las resinas de fenol-formaldehído constituyen la proporción más grande, pero las de fenol-furfural, resorcinol-formaldehído y otras resinas similares también se incluyen en este grupo. El producto obtenido depende de la concentración y naturaleza química de los reaccionantes, la naturaleza y concentración del catalizador utilizado, la temperatura y el tiempo de reacción, así como de los agentes modificadores, cargas y extendedores. La reacción inicial entre fenoles y una mezcla de cresoles con formaldehído, empleando un catalizador alcalino, produce alcohol bencílico:

$$C_6H_5OH + CH_2O \rightarrow o\text{- o } p\text{-}C_6H_4OH \cdot CH_2OH$$

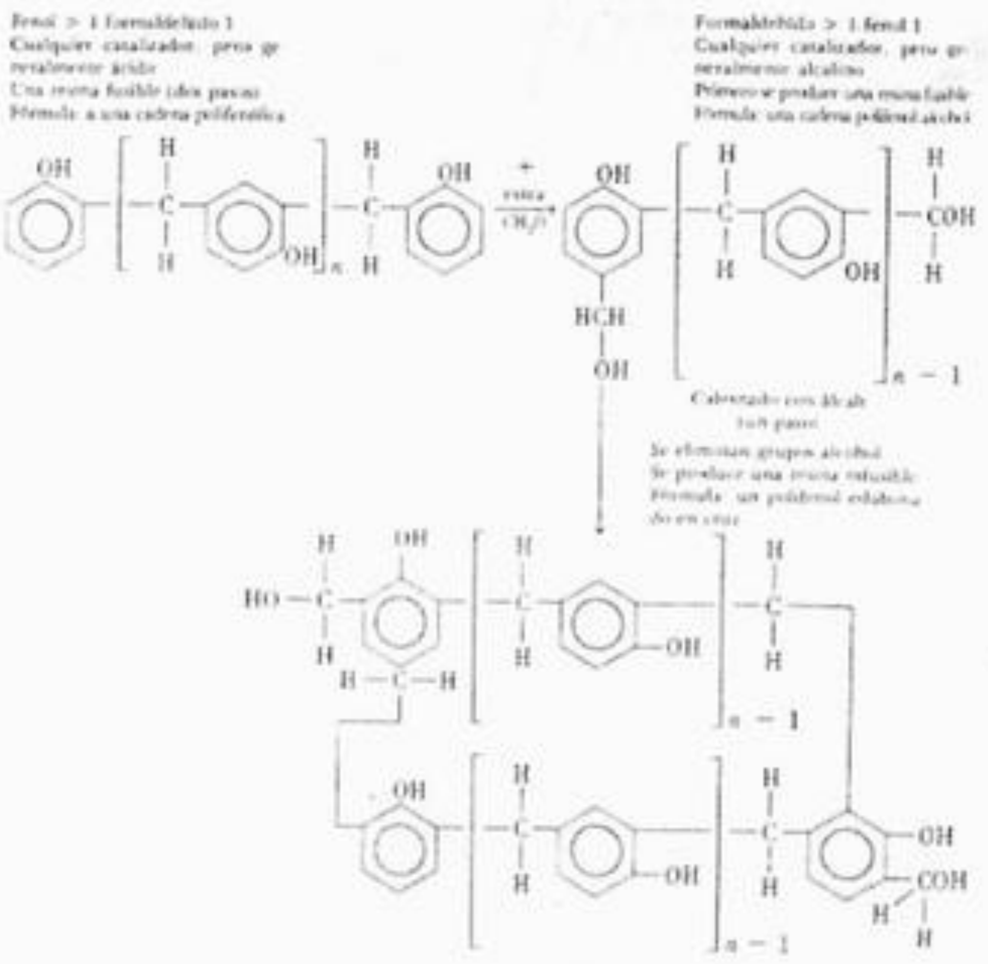
Simultáneamente, el formaldehído adicional puede reaccionar produciendo di y trimetilol fenoles. Estos alcoholes se condensan y polimerizan entre sí rápidamente casi con violencia.[17]

Estas resinas, cuando se clasifican de acuerdo con la naturaleza de la reacción que tiene lugar durante su producción, son de dos tipos fundamentales.

1. *Resinas de un paso.* En éstos, todos los reactivos necesarios (fenol, formaldehído, catalizador) para producir una resina termoestable se cargan al reactor en las proporciones correctas y reaccionan entre sí. Se emplea un catalizador alcalino. La resina, como se descarga del reactor, es termoestable o reactiva al calor, y sólo necesita más calentamiento para completar la reacción hasta un estado infusible e insoluble.

[17] Butler, Phenol Resin Emulsions, *Am. Dyest. Rep.*, **32** 128 (1943); *EPST*, Wiley, New York, 1964.

Fenol-formaldehído
Reacciones: Condensación y polimerización



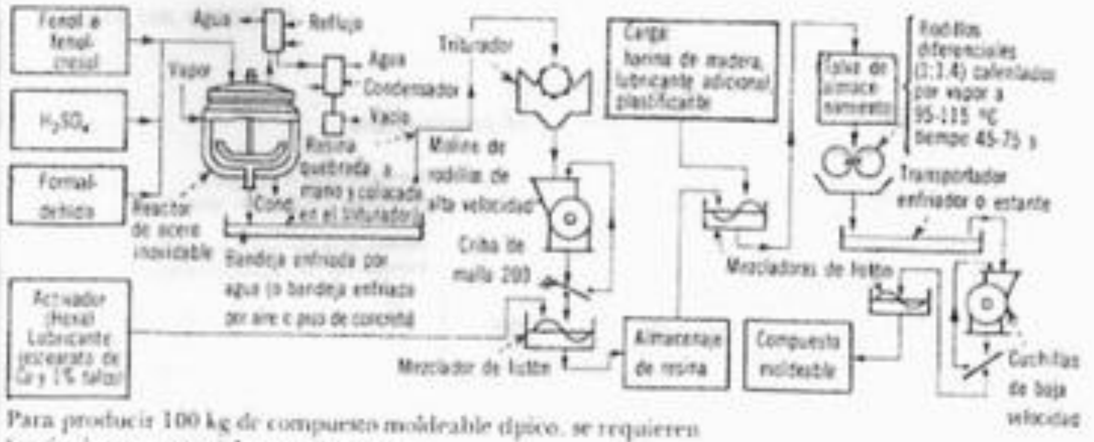
2. *Resinas de dos pasos.* Sólo parte del formaldehído necesario se agrega al reactor al producir estas resinas, y se emplea un catalizador ácido. Son permanentemente fusibles o termoplásticas cuando se descargan del reactor, pero reaccionan con más formaldehído para producir una resina termoestable. Se proporciona este formaldehído adicional mediante "hexa" (hexametilén tetramina). Las resinas de uno y de dos pasos se utilizan, separadamente o en combinación, en los materiales comerciales de moldeo. Se tiene la creencia de que ambos tipos polimerizan hasta productos finales similares. El esquema para dos pasos se representa en la figura 34.7,[18] que muestra la secuencia de las operaciones unitarias y las conversiones químicas.

El fenol y el formaldehído se colocan dentro del reactor con el catalizador (ácido sulfúrico) y se calientan durante 3 o 4 horas a una temperatura de 140 a 163 °C.

Durante la condensación se elimina el agua de reacción y forma la superior de las dos capas. Esta agua de reacción se separa al vacío sin agregar más calor.

La resina tibia, deshidratada y viscosa cae del reactor a unas bandejas de poca profundidad donde se enfría y endurece. La resina fría y quebradiza se tritura y se

[18] Phenolic Resin Process Sidesteps Kettle, *Chem. Eng.* **72** (23) 104 (1965) (diagrama de flujo).



Para producir 100 kg de compuesto moldeable típico, se requieren los siguientes materiales en kilogramos.

Fenol	42	H_2SO_4	0.1
Formaldehído	27	Colorante negro (Nigrosin)	1.3
Harina de madera	52	Estearato de Ca	0.7
Hexa	5.7		

Fig. 34.7. Diagrama de flujo de la producción de un compuesto moldeable del tipo fenol-formaldehído.

muele hasta volverla polvo fino, convirtiéndose en la resina aglutinante de los compuestos fenólicos de moldeo.

La resina triturada y molida se mezcla con el activador "hexa".

Los compuestos fenólicos para moldeo se moldean principalmente en moldes de compresión y transferencia. El polvo, mezclado con la carga, lubricantes y plastificantes, se hace reaccionar más sobre rodillos calentados por vapor, se enfría y se muele. En el moldeo por compresión, el polvo se coloca en moldes de acero endurecido a una temperatura de 132 a 182 °C y se somete a presiones de 13.8 a 35 MPa.

En el moldeo por transferencia, el material termoestable se calienta en una cámara exterior, de donde un émbolo lo obliga a pasar a un molde cerrado donde tiene lugar el curado.

El precalentamiento electrónico (en un campo electrostático de alta frecuencia fuera del proceso) de los polvos de moldeo, o granos, antes de llenar el molde, ayuda a tener un curado más rápido con menor presión, ya que facilita el flujo del material en la cavidad del molde.

La reacción química final de polimerización, o curado, tiene lugar en el molde para transformar el polvo en la forma rígida e infusible del artículo terminado.

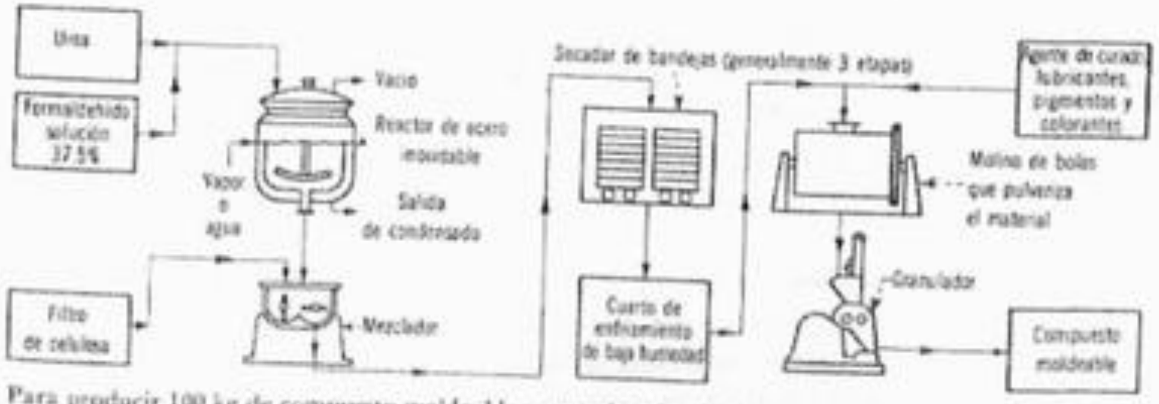
Los *fenólicos fundidos* difieren de los compuestos moldeables en que no requieren presión para que la sustancia fluya. El fenol y el formaldehído con un catalizador básico (generalmente hidróxido de sodio o potasio) en una olla metálica o de acero inoxidable y se calientan desde el punto de ebullición hasta una temperatura tan baja como 7. °C durante un periodo de 10 minutos a 3 horas. El enfriamiento se realiza con una chaqueta con agua durante ciertas fases de la reacción exotérmica. Después de que se ha eliminado alrededor del 75% del agua que se forma y mientras la resina aún es hidrofílica, se añade un ácido orgánico (láctico o maleico) para neutralizar la resina y aclarar el color. Antes de la deshidratación final de la resina, se añaden a la olla plastificantes, pigmentos y colorantes que se mezclan con la resina. La deshidratación se efectúa al vacío a una temperatura de resina inferior a 74 u 80 °C, y la resina se vacía en moldes de plomo precalentados. La reacción final y el endurecimiento tienen lugar al curar la resina en los moldes a 85 °C durante periodos de 3 a 10 días. Los hornos de curado se calientan con vapor bajo control de temperatura muy preciso.

RESINAS AMINO.[19] Los condensados de urea-formaldehído y melamina-formaldehído son las resinas amino, comercialmente importantes. Otras resinas de esta familia utilizan sulfonamidas, anilina y tiourea. Los condensados más sencillos son las metilolureas y metilolmelaminas. Una resina típica de un paso se forma cuando urea (o melamina) se mezcla con formaldehído, como se puede ver en la figura 34.8. La reacción inicial de la urea (o la melamina) con formaldehído es una adición simple para producir compuestos de metilol:

$$\begin{matrix} -NH_2 \\ \quad C{=}O \\ -NH_2 \end{matrix} + CH_2O \longrightarrow O{=}C\begin{matrix} NHCH_2OH \\ \\ NH_2 \end{matrix}$$

También se forma algo de dimetilolurea ($HOH_2CNH{\cdot}CO{\cdot}NHCH_2OH$). El mecanismo de la intercondensación subsecuente de los compuestos de metilol no se ha establecido definitivamente, pero hay pruebas de la formación de eslabones metilénicos, $-NH-CH_2-NH-$, o puentes etéricos, $-NH{\cdot}CH_2-O-CH_2NH-$, al progresar la condensación y el curado. Estos intermediarios cristalinos como el agua y solubles en agua se mezclan con alguna forma de celulosa para producir un producto infusible e insoluble. Se necesita un catalizador y control de temperatura. Debido a que la melamina no es fácilmente soluble en agua o formalina a la temperatura ambiente, es necesario

[19] Lichtenberg, MPE, 1981-1982, p. 12; ECT, 3d ed., vol. 2, 1978, pp. 440-469.



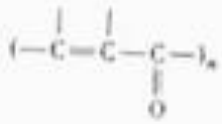
Para producir 100 kg de compuesto moldeable se necesitan los siguientes materiales en kilogramos.

Urea	42	Filtro de celulosa	40
Formaldehído	42	Agente de curado, lubricante y colorante	1.8

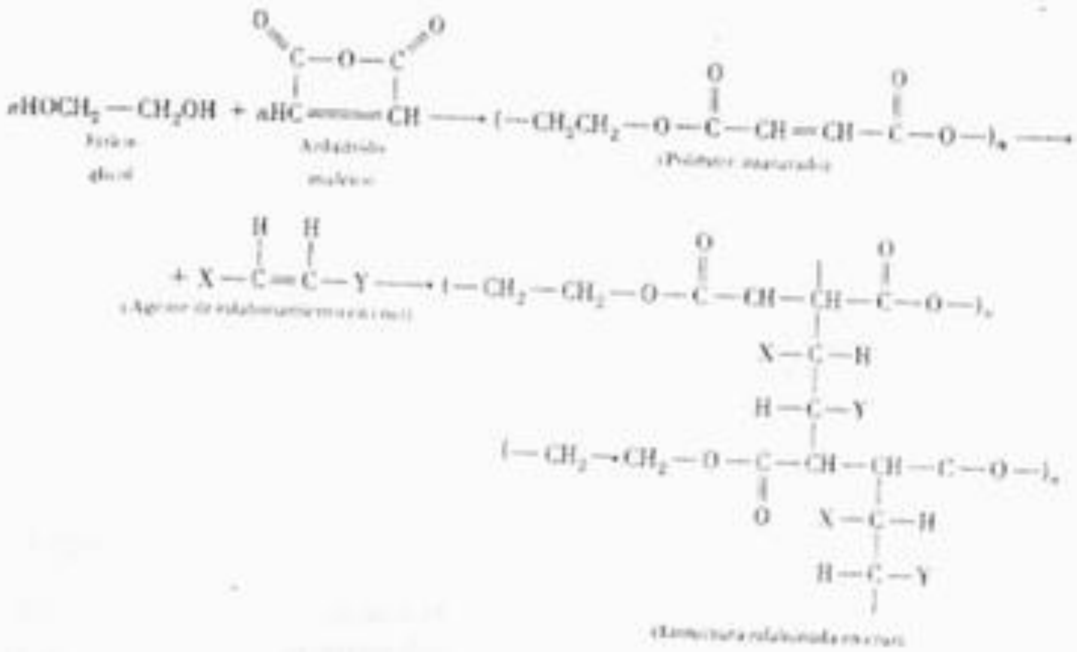
Fig. 34.8. Diagrama de flujo de la producción de un compuesto moldeable tipo urea-formaldehído.

calentarla a unos 80 °C para obtener los compuestos de metilol para las resinas melamina-formaldehído.

RESINAS DE POLIÉSTER.[20] Las resinas de poliéster son ésteres complejos formados cuando un alcohol bifuncional reacciona con un ácido dibásico o un anhídrido. En vista de que la reacción tiene lugar en los dos extremos de la cadena, es posible tener moléculas largas y obtener una pluralidad de ésteres. Se producen poliésteres no saturados cuando alguno de los reaccionantes insaturado, como



Los poliésteres insaturados se pueden formar en dos pasos, condensación del ácido y del alcohol para formar una resina soluble, y el añadido posterior de un agente de enlace en cruz para formar la resina termoestable. Las reacciones típicas son:

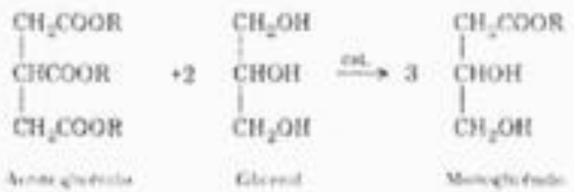


La reacción de condensación se lleva a cabo en un reactor de acero inoxidable con recubrimiento de vidrio, y con aislamiento. Los reactivos se suelen cargar a través del agujero de hombre (ya que algunos de los reactivos son sólidos, por ejemplo, el anhídrido ftálico, el ácido fumárico, etc.). Se introduce un gas inerte como nitrógeno, burbujeándolo a través de los reactantes para excluir oxígeno (que puede causar decoloración y gelación de la resina). La mezcla se calienta hasta la temperatura de reacción (generalmente unos 200 °C) y se mantiene durante 4 a 20 horas agitando continuamente. El agua que se produce y el gas inerte se eliminan continuamente durante la reacción (la mayor parte del glicol regresa por el condensador de reflujo). Cuando se ha obtenido el grado de

[20]ECT, 3d ed., vol. 18, 1982, pp. 549–574.

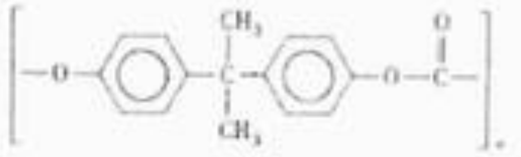
condensación deseado, generalmente al vacío, el producto se enfría para evitar la gelación prematura. El producto de policondensación (muy viscoso) se bombea a un tanque de mezclado donde se combina con el agente de enlace en cruz (normalmente en 2 a 4 horas). La resina se envasa en tambores para su almacenaje y embarque. El diagrama de flujo del proceso[21] para la fabricación de película de poliéster (Mylar) y fibra de poliéster (Dacrón) se puede ver en el capítulo 35.

RESINAS ALQUÍDICAS. El equipo (reactor y tanque de mezclado) utilizado para procesar poliésteres insaturados también se puede emplear para fabricar resinas alquídicas, que son una clase especial de poliésteres formados mediante la reacción de alcoholes polihídricos y ácidos polibásicos. El método más común de preparación es el de "ácido graso", en donde un aceite glicérico se trata catalíticamente con glicerol a una temperatura de 225 a 250 °C. El aceite glicérico se esterifica y desesterifica simultáneamente para dar un monoglicérido.

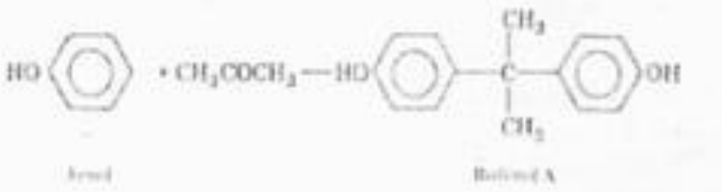


El monoglicérido, más un ácido dibásico, proporciona una resina alquídica.

POLICARBONATOS. Estas resinas son una variedad especial de poliéster en la que se sustituye un derivado de ácido carbónico por adípico, ftálico u otro ácido, y un bifenol se sustituye por los glicoles más convencionales. Se han descrito muchos métodos para producir policarbonatos, pero el proceso de fundición y el de fosfenación son los más importantes.[22] Su fórmula general es

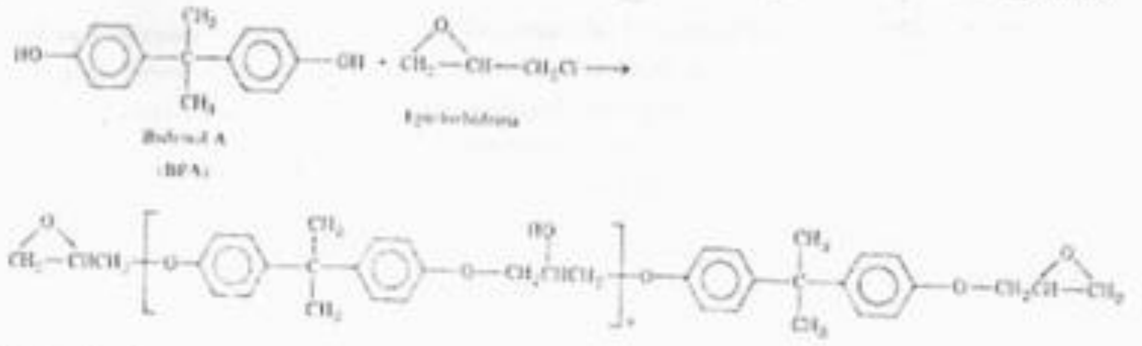


RESINAS EPÓXICAS. Las resinas epóxicas más comunes se forman mediante la reacción de bisfenol A con epiclorhidrina. El bisfenol A se obtiene de fenol y acetona.

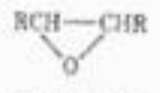


[21]MPE, 1981–1982; ECT, 3d ed., vol. 18, 1982, pp. 549–574.
[22]ECT, 3d ed., vol. 18, 1981, pp. 479–494.

El bisfenol A con epiclorhidrina proporciona resinas con la siguiente estructura general:



Si el valor de n es bajo, la resina es líquida; si n es 25, la resina es un sólido duro y resistente. Sin embargo, cualquier resina que contiene uno o más grupos epóxidos es una resina epoxi.[23]



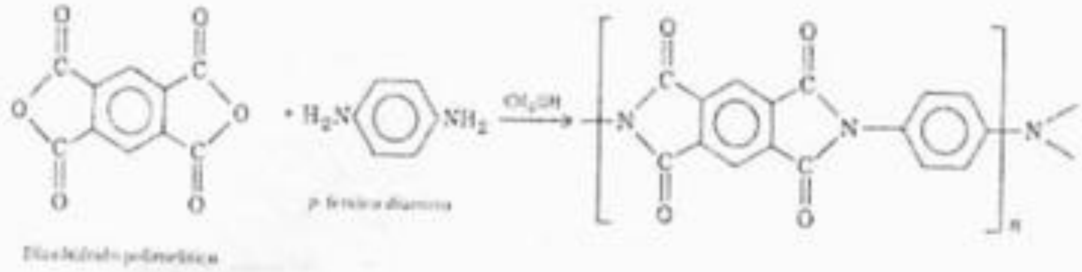
Grupo epóxido

La mayor parte de las resinas comerciales no son 100% diepóxidos, sino que pueden tener algún otro grupo terminal como glicol, fenol o clorhidrina.

Las resinas epóxicas son verdaderos intermediarios, y se tienen que curar o enlazar en cruz, para dar una resina útil. El eslabonamiento en cruz tiene lugar rompiendo el anillo epóxido por la adición de un agente de curado que debe tener átomos activos de hidrógeno. Las aminas, los anhídridos ácidos y los mercaptanos son los compuestos más empleados como agentes de curado.

Dependiendo del peso molecular, las resinas epóxicas pueden tener muchas aplicaciones, desde adhesivos hasta recubrimientos para latas y tambores. Tienen excelente resistencia química, especialmente a los álcalis, muy poca contracción al curar, excelentes propiedades adhesivas y de aislamiento eléctrico así como la capacidad de curar entre límites de temperatura muy amplias.

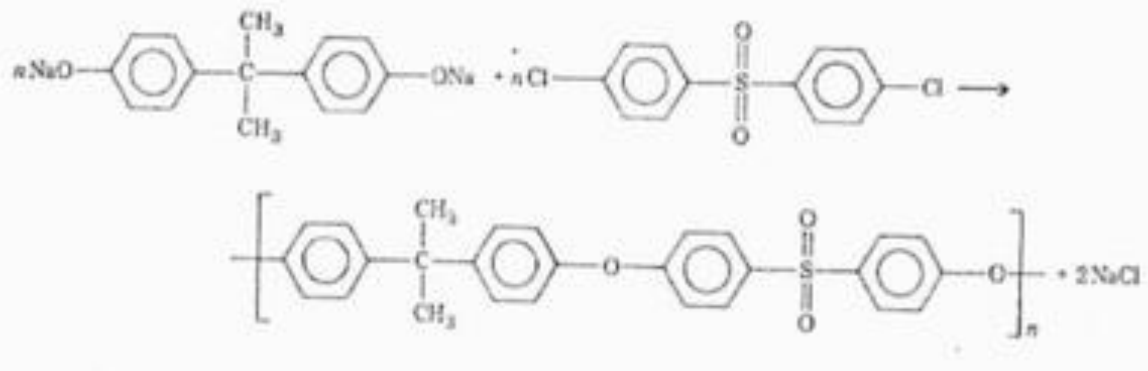
POLIAMIDAS. Los compuestos que contienen dos grupos anhídrido reaccionan con aminas primarias o isocianatos para formar polímeros poliamídicos que son polímeros lineales muy estables.



[23]Bauer, The Versatile Epoxies, *CHEMTECH* **10** (11) 692 (1980).

POLISULFONAS.[24] Éstos son polímeros tanto alifáticos como aromáticos que contienen la unidad estructural

Son resistentes a las temperaturas altas y ultraestables. Su resistencia a la esterilización en autoclave los hace útiles para instrumentos y bandejas médicas. También se emplean como utensilios para hornos de microondas, decantadores para cafeteras y tubería resistente a la corrosión. Una preparación típica es la reacción de disodio bisfenol A con 4,4'diclorodifenilsulfona.



Polimerización por adición

POLIOLEFINAS. El polietileno fue el primero, y aún es el que más se produce de todos los plásticos polietilénicos. Imperial Chemical Industries (ICI) de Inglaterra descubrió inadvertidamente el sólido blanco y céreo en 1933 cuando intentaban hacer reaccionar etileno con benzaldehído en un autoclave. El proceso original de ICI operaba con 50 a 300 MPa. Este proceso era uno de los que empleaban presiones mayores en la industria de química orgánica.

Había dos tipos de polietileno.[25] El polietileno de alta densidad (HDPE), producido por métodos de baja presión, se emplea principalmente para envases moldeados por soplado, artículos moldeados por inyección y tubería. El polietileno de baja densidad (LDPE), producido por métodos de alta presión, se utiliza generalmente para películas plásticas. Durante los últimos cinco años se han introducido nuevos procesos para producir polietileno de baja densidad con presiones menores. Estos nuevos

[24]ECT, 3d ed., vol. 18, 1982, p. 832; Steinberg, Substituting Polyketones and Polysulfones for Polyethylene, *Chem. Eng. Prog.* **72** (9) 75 (1976); Fried, Polymer Technology, Part I, *Plast. Eng.* **38** (6) 49 (1982).

[25]Paschke, The Outlook for High Density Polyolefin, *Chem. Eng. Prog.* **76** (1) 74 (1980); LDPE Goes Low Pressure, *Chem. Eng.* **85** (1) 25 (1978); ECT, 3d ed., vol. 16, 1981, p. 385; *Chem. Eng.* **89** (25) 17 (1982).

polímeros de baja densidad tienen una pequeña cantidad de α-olefina como comonómero y se conocen como polietileno de baja densidad lineal (LLDPE). El proceso de Union Carbide emplea buteno; Dow y Dupont utilizan octeno y Phillips usa hexeno. Las diferencias estructurales entre polietileno de alta y baja densidad se encuentran en la estructura de la cadena polimérica. La cadena del polietileno de baja densidad está altamente ramificada con ramas de cadenas larga y cortas, y el material de alta densidad tiene muy pocas cadenas laterales. Los nuevos LLDPE contienen cadenas laterales cortas espaciadas uniforme y periódicamente sobre la larga cadena dorsal. HDPE tiene una densidad mayor de 0.960 gramos por centímetro cúbico; la densidad de LDPE fluctúa entre 0.910 y 0.940, y el LLDPE tiene una densidad que varía de 0.918 a 0.940.

La figura 34.9 muestra un proceso de alta presión que emplea oxígeno o peróxidos como catalizadores. La fabricación de polietileno requiere etileno de alta pureza, y el primer paso es el desmetanizador, donde se separa una mezcla de metano-etileno que es reciclado. La alimentación pasa a un desmetanizador, donde sale por arriba etileno de 99.8% y por abajo etano que se recicla. Un catalizador que proporcione radicales libres, como un peróxido, se adiciona al etileno de alta pureza comprimido a la presión de operación de 150 MPa, que se alimenta a un reactor tubular que se mantiene a 190 °C. La reacción tiene lugar en solución. La conversión por paso es de aproximadamente un 30%. El efluyente del reactor pasa a un separador de alta presión donde se elimina el etileno no convertido y se recicla. El polietileno se extrusiona, se granula y se seca.

Uno de los procesos de baja presión para producir LLDPE es el Unipol de Union Carbide, que se presenta en la figura 34.10.[26] El etileno purificado, y 1-buteno como

[26]New Route to Low-Density Polyethylene, *Chem. Eng.* **86** (26) 80 (1979); A Step Up for LLDPE Know-How, *Chem. Week* **130** (13) 11 (1982).

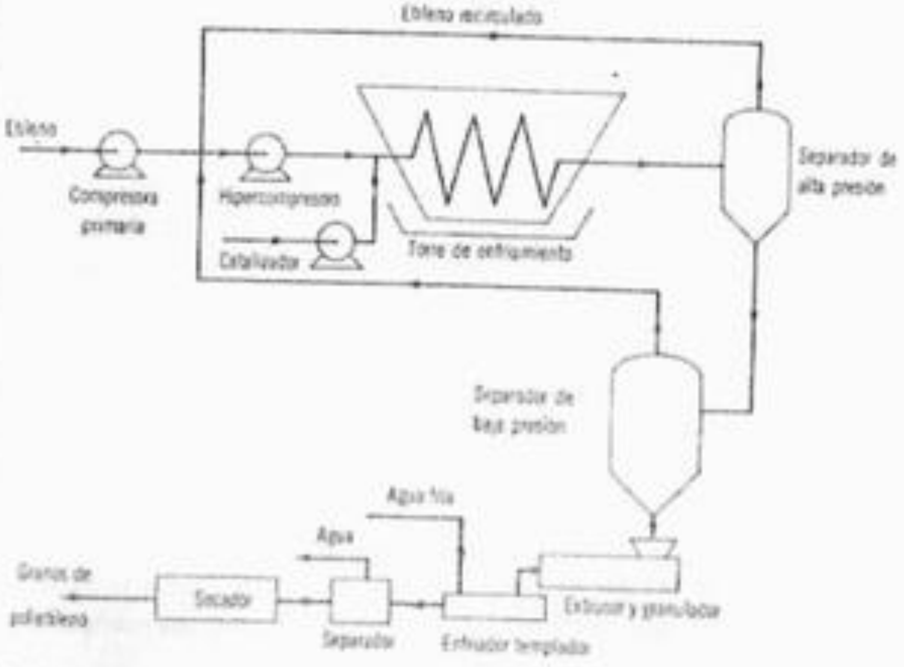


Fig. 34.9. Polietileno de baja densidad por el proceso de alta presión.

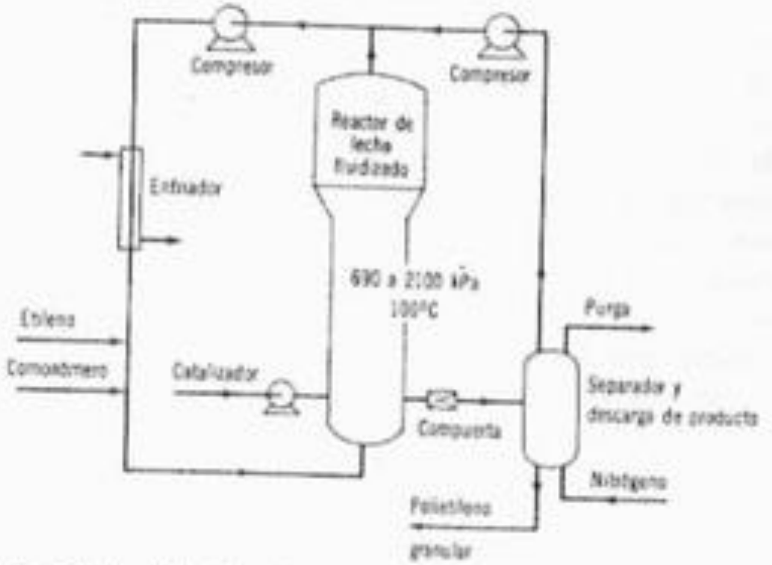


Fig. 34.10. Polietileno de alta densidad por resinas a baja presión.

comonómero, se alimentan al reactor de lecho fluidizado que se mantiene a 100° y de 0.7 a 2 MPa. La reacción tiene lugar en la fase gaseosa. El lecho fluidizado se compone de polietileno granular producido previamente por la reacción. El etileno sin reaccionar sale por lo alto del reactor y luego se comprime, se enfría y se devuelve al reactor. El polietileno se separa en forma de gránulos secos, que fluyen libremente de la parte inferior del reactor a través de una cámara con compuerta a prueba de gas. El producto se purga con nitrógeno y se almacena. El tiempo promedio de estancia del polímero en el reactor es de 3 a 5 horas y las partículas crecen en este periodo hasta unas 1000 μm.

El *polipropileno* se emplea para moldear por inyección juguetes, piezas para automóvil y utensilios (40%), fibras (35%) y películas (10%), y se fabrica por varios procedimientos parecidos a los utilizados para el polietileno. El desarrollo de catalizadores más activos ha eliminado pasos del proceso y reducido costos y requerimientos de energía. El catalizador básico, empleado durante los últimos 20 años, es tricloruro de titanio con cloruro de alumino en una solución sólida dentro de la matriz del tricloruro de titanio. Se obtiene tratando aluminio con tetracloruro de titanio.

$$Al + 3TiCl_4 \rightarrow AlCl_3 \cdot (TiCl_3)_3$$

Se han hecho varias mejoras, por ejemplo, la adición de un tercer componente, como dietil o trietil cloruro de aluminio, para modificar la estructura cristalina y haciendo un catalizador soportado. Se han realizado otras mejoras por medio de secretos de fabricación celosamente custodiados. Se han descrito esquemas típicos de procesamiento.[27] En Estados Unidos, el polipropileno se obtiene por polimerización en solución (Eastman), hidrocarburo en suspensión (Hercules, Solvay, Amoco, Eastman), po-

[27]Short, Polypropylene: Processes, Catalysis, Economics, *CHEMTECH* **11** (4) 238 (1981); Cipriani and Trischman, New Catalyst Cuts Polypropylene Costs and Energy Requirements, *Chem. Eng.* **88** (8) 80 (1981); ECT, 3d ed., vol. 16, 1981, pp. 453–469.

lipropileno en suspensión (Phillips. Dart Industries), y en fase gaseosa (Northern Petrochemicals). Los dos procesos nuevos son el de fase gaseosa y el de suspensión de polipropileno.

El proceso de polipropileno en suspensión no requiere ningún otro hidrocarburo, lo que simplifica el inventario de alimentación y los sistemas de recirculación. La reacción se lleva a cabo en un reactor que consta de un tubo de gran diámetro armado en una configuración de horquilla. El propileno, el catalizador y el cocatalizador se alimentan al reactor en forma continua. La suspensión de polipropileno en propileno líquido se descarga continuamente a un recipiente donde se agregan agentes para terminar la polimerización. Un lavado con propileno líquido seguido de evaporación instantánea del propileno produce un polvo que se extruye y granula.

Se libró una interesante batalla sobre los derechos de patente del polipropileno cristalino. Los contendientes fueron DuPont, Montedison, Standard Oil de Indiana y Phillips Petroleum. Originalmente, Montedison tenía una patente de fecha 6 de febrero de 1973, pero en 1980 las cortes declararon que Montedison cometió fraude en las audiencias para la obtención de la patente, y luego concedieron derechos de inversión a Phillips. En juego estaban, y están, millones de dólares en licencias y derechos. En 1982, la Suprema Corte de Estados Unidos apoyó la decisión de la corte inferior y adjudicaron derechos de patente a Phillips, a la cual se le dará la patente.[28]

RESINAS VINÍLICAS.[29] Las resinas polivinílicas son materiales sintéticos obtenidos de compuestos que tienen un grupo vinilo ($-CH=CH_2$). Los miembros más importantes de esta clase son el polivinil acetano, el polivinil cloruro, el polivinil acetal y los copolímeros de cloruro de vinilo con acetato de vinilo, y cloruro de vinilideno. Véase la figura 34.11 para un diagrama de flujo simplificado para resinas vinílicas. El acetato polivinílico se puede preparar introduciendo una solución de benceno con acetato de vinilo que contenga el catalizador deseado a un tanque enchaquetado. A una temperatura de aproximadamente 72 °C, la mezcla hierve y los vapores se condensan y se regresan al reactor. Después de hervir suavemente unas 5 horas, la mezcla reaccionada pasa a un alambique donde se separa el disolvente y el acetato de vinilo que no reac-

[28] *Plast. World* 40 (7) 10 (1982).

[29] MPE. 1981-1982; *Hydrocarbon Process.* 60 (11) 233 (1981).

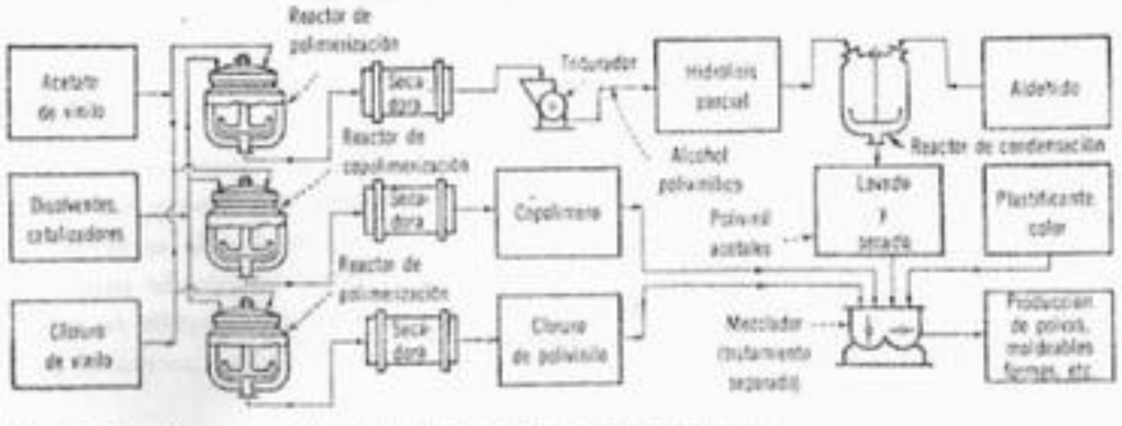


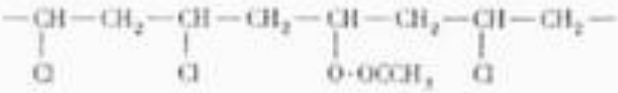
Fig. 34.11. Diagrama de flujo de la fabricación de resina polivinílica.

cionó por destilación con vapor. La resina fundida se envasa en tambores donde se solidifica o se extruye en varillas y se corta en escamas. El acetato de polivinilo se utiliza principalmente en pinturas y adhesivos. Alrededor del 20% del acetato de vinilo que se produce se destina a la fabricación de alcohol polivinílico.

La rama más grande de la familia de vinilo es el *cloruro de polivinilo* (PVC). La popularidad del PVC se debe a sus excelentes propiedades físicas, la facilidad con que se puede formular para gran número de aplicaciones, la comodidad con que se procesa y su costo relativamente bajo.

El monómero líquido se transforma en pequeños glóbulos agitándolo vigorosamente en agua que contiene un agente de suspensión. Una receta típica menciona 100 partes de agua, 100 partes de cloruro de vinilo, 1 parte de catalizador persulfato y 1.5 partes de un emulsionante como lauril sulfato de sodio. La autoclave se opera de 40 a 45 °C durante 72 horas para rendir un 90% de polímero de un tamaño de partícula de 0.1 a 1.0 μm. La recuperación de estas partículas se puede lograr secando al rocío o por coagulación con adición de ácido. Un compuesto de PVC se puede hacer a la medida para lograr cualquier balance de propiedades deseada utilizando plastificantes, estabilizadores, lubricantes y cargas. Casi el 40% de la producción en Estados Unidos se emplea para la fabricación de tubería para construcción.

Los copolímeros de cloruro de vinilo y de otros vinilos retienen la fortaleza y la resistencia química del PVC, pero son más flexibles. Se estudiaron estos copolímeros porque se encontraron limitaciones prácticas (altas temperaturas de moldeo, escasa estabilidad térmica, etc.) para el PVC durante su desarrollo inicial. Ambos monómeros, acetato y cloruro, se mezclan en un disolvente con un catalizador y se polimerizan en un autoclave para producir un copolímero que se puede representar parcialmente como sigue:

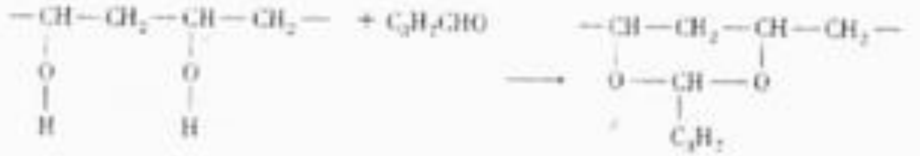


Aunque la relación acetato/cloruro se puede variar entre límites muy amplios para dar productos resinosos para una gran variedad de aplicaciones, los polímeros más importantes contienen preponderancia de cloruro.

Resinas de alcohol vinílico. Estas resinas se producen con polivinil acetato que primero reacciona con alcohol para dar alcohol polivinílico y después se condensa con aldehídos para dar un grupo de resinas. El acetato de polivinilo reacciona con alcohol en condiciones controladas con trazas de ácido o álcali reemplazando los grupos acetilos con grupos hidroxilos para dar alcohol polivinílico:

Este método de fabricación se utiliza porque el alcohol polivinílico no se puede preparar por polimerización directa en vista de que el monómero alcohol vinílico es un compuesto

desconocido que existe como forma enólica de acetaldehído (CH_3CHO). El alcohol polivinílico es un plástico único porque se plastifica con agua y es completamente soluble en exceso de agua. El alcohol polivinílico reacciona con un aldehído bajo la influencia de calor y en presencia de un catalizador ácido, como el sulfúrico o el clorhídrico, lo que da por resultado un acetal típico. El polivinil butiral se forma como sigue:

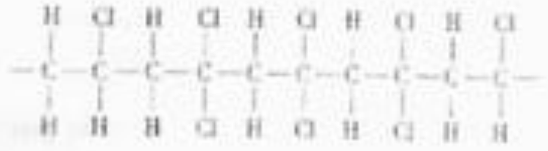


El formal y el acetal correspondientes son:

En la producción comercial real, las reacciones de hidrólisis y condensación nunca se llevan hasta completarlas, porque se ha encontrado que la presencia de grupos acetal e hidroxilos mejoran las propiedades de las resinas. El polivinil butiral se extruye generalmente en hojas para la capa interior de los vidrios de seguridad. Algunos polivinil acetales se pueden moldear por compresión a temperaturas entre 100 y 130 °C y moldearse por inyección a temperaturas de 170 a 190 °C. Los polivinil acetales se pueden moldear por compresión o por inyección, dependiendo del punto de ablandamiento.

Resinas de vinilideno. Esta clase de resinas se introdujo en 1940 y se forman por la polimerización de cloruro de vinilideno monomérico, $CH_2 = CCl_2$, o fluoruro de vinilideno. Estas resinas se pueden representar así:

o el monómero se puede copolimerizar con cloruro de vinilo para dar un nuevo producto representado como:



Las resinas formadas por copolimerización van desde un material flexible con un punto de ablandamiento de alrededor de 70 °C hasta un sólido termoplástico duro con

un punto de ablandamiento de 180°C. El punto más alto de ablandamiento indica un grado mayor de carácter cristalino. Si las fibras cristalinas no están orientadas, el cloruro de vinilideno tiene una resistencia a la tensión de 55 MPa, que es un valor común. Si los cristales se orientan mediante estiramiento, la resistencia a la tensión se incrementa a unos 410 MPa. Estas resinas se pueden moldear por compresión, inyección o extrusión con el empleo de técnicas y equipos especialmente desarrollados para obtener el control exacto de propiedades y formas.

RESINAS DE ESTIRENO.[30] El monómero de estireno se prepara (Cap. 36) por pirólisis y deshidrogenación de etilbenceno, que es sintetizado a partir de benceno y etileno. Los factores que afectan la polimerización del monómero son la temperatura y la pureza del estireno. La polimerización a temperaturas moderadas sin catalizador produce resinas de peso molecular promedio alto, que le imparte alta viscosidad a sus soluciones. Si se aumenta la temperatura y se añaden catalizadores, como peróxido de benzoílo, oxígeno o cloruro estánico, el peso molecular promedio y la viscosidad tienden a bajar. El estireno de 99.5% de pureza calentado de 80 a 85 °C en un reactor de acero inoxidable se polimeriza hasta una conversión de 35 a 40% en 40 a 60 horas. La solución viscosa se hace bajar por una torre, con zonas donde la temperatura va aumentando hasta 200 °C para separar en monómero no convertido y obtener el polímero fundido. El producto extruido se enfría y granula. Una mezcla de hule acrilonitrilobutadieno con resina acrilonitrilo-estireno produce el plástico ABS.

El poli *p*-metilestireno es otra variante de poliestireno introducido recientemente. El PMS se prepara a partir de tolueno y estireno, y se asegura que su producción es más económica que la del estireno. El PMS tiene mejores propiedades que el poliestireno.[31]

RESINAS Y PLÁSTICOS ACRÍLICOS.[32] Los ésteres metil, etil y butil de los ácidos acrílico y metacrílico se polimerizan bajo la influencia de calor, luz y peróxidos. La reacción de polimerización es exotérmica y se puede llevar a cabo a granel para moldeo por vaciado, o por emulsión o en solución. El peso molecular disminuye al aumentar la temperatura y la concentración del catalizador. Los polímeros no son cristalinos y por tanto son muy claros. Dichas resinas tienen muchas aplicaciones por su claridad, facilidad de formado y peso ligero. Tienen excelentes propiedades ópticas y se utilizan para cámaras, instrumentos y lentes. Debido a su excelente resistencia dieléctrica se emplean en muchas ocasiones como aisladores en líneas de alto voltaje y como abrazaderas de cables. Las emulsiones tienen muchas aplicaciones en acabados y pinturas.

Aleaciones y combinaciones[33]

Las propiedades de los plásticos se pueden modificar mucho mediante combinaciones o aleaciones de dos o más polímeros. Los términos se emplean muchas veces como si-

[30]*Mod. Plast.* **52** (6) 16 (1975); *Hydrocarbon Process.* **58** (9) 185 (1979); MPE, 1981–1982.
[31]A Better Styrene Goes Commercial, *Chem. Week* **130** (7) 42 (1982).
[32]DuBois and John, ...

nónimos pero, técnicamente, las combinaciones son mezclas que no son completamente compatibles, y las aleaciones tienen componentes totalmente compatibles, como el óxido de polietileno con poliestireno. Las combinaciones se ven como fases separadas cuando se observan al microscopio. Estas combinaciones están aumentando su participación en el mercado porque es más fácil desarrollar propiedades deseables mediante la mezcla de plásticos conocidos que por medio de la creación de nuevos plásticos.

Uno de los problemas de las combinaciones y aleaciones es cómo hacer que los componenes se adhieran entre sí. Un camino es introducir un compatibilizador que engendre redes interpenetrantes de polímeros proporcionando un encadenamiento físico entre materiales semicompatibles. Casi todos los compatibilizadores son polímeros de bloque que producen una matriz entretejida de polímeros físicamente inseparables, pero diferentes químicamente. Los fabricantes guardan en secreto qué polímeros están utilizando para sus combinaciones y aleaciones y muy especialmente la naturaleza de los compatibilizadores. Algunas de las principales aleaciones de polímeros son óxido de polifenileno poliestireno (Noryl), acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS)/policarbonato (Fiberite), cloruro de polivinilo ABS (Cycoloy), y policarbonato (PC)/terftalato de polietileno (PET)(Xeroy).

Productos naturales

DERIVADOS DE CELULOSA.[14] La celulosa se ilustra generalmente como una cadena de unidades glucosídicas representada por la fórmula

Las cadenas largas pueden tener de 3000 a 3500 unidades. Estas cadenas elongadas y las reacciones del alcohol polihídrico celulósico son responsables por la formación de plásticos celulósicos resistentes y flexibles. Las propiedades de los derivados de celulosa dependen del grupo sustituyente, la cantidad de sustitución, el tipo de tratamiento y la cuantía de degradación de las cadenas largas en cortas.

NITRATO DE CELULOSA. Éste fue el primer plástico sintético. Los diagramas de flujo para la producción de nitratos de celulosa se dieron en la figura 22.3. La celulosa completamente nitrada es inadecuada como base para plástico debido a su naturaleza altamente inflamable. Por lo tanto, se fabrica un producto parcialmente nitrado. Los productos que contienen 11% de nitrógeno se utilizan para plásticos, 12% de nitrógeno para lacas, y los totalmente nitrados, o sea, con 13% de nitrógeno se emplean para explosivos. El nitrato de celulosa se coloca en grandes mezcladoras de amasar con disolventes y plastificantes y se mezclan completamente. El plastificante estándar es el alcanfor, usado por vez primera por Hyatt en 1868. La mezcla se cuela bajo presión hidráulica y se combina sobre rodillos con agentes colorantes. El material se prensa para formar bloques. Finalmente, el plástico se convierte en hojas, tiras, varillas o tubos y se añeja para eliminar el disolvente residual; después se pule con prensas de bajo calor. Este plástico posee excelente manejabilidad, resistencia al agua, y fortaleza. Su principal desventaja es la facilidad con que arde. También se decolora y se hace frágil con el tiempo. El nombre comercial es Celluloid.

[14]ECT, 3d ed., vol. 3, 1979, pp. 119–162.

ACETATO DE CELULOSA. La celulosa totalmente acetilada se hidroliza parcialmente para dar un producto soluble en acetona, que se encuentra entre el di- y el tri-éster. Los ésteres se mezclan con plastificantes, colorantes y pigmentos y se procesan de diferentes maneras dependiendo de la forma de plástico deseada. Las propiedades importantes del acetato de celulosa incluyen resistencia mecánica y al impacto, transparencia, facilidad de coloración, adaptabilidad en la fabricación, moldeabilidad y alta resistencia dieléctrica.

El acetato de celulosa es moldeable, en contraste con el nitrato de celulosa que no lo es. Sin embargo, tiene escasa resistencia a la humedad. Para corregir esta desventaja, se produce una mezcla de acetato-butirato tratando pelusas de algodón con una mezcla de ácido butírico, ácido acético y anhídrido acético. Los plásticos hechos con este material tienen mejor resistencia a la humedad y mayor estabilidad dimensional que el acetato de celulosa. También tienen excelente resistencia al medio ambiente, alta resistencia al impacto, disponibilidad en colores y buen acabado.

PLÁSTICOS DE ETIL CELULOSA. El etil celulosa es un éter de celulosa en donde se han reemplazado los hidrógenos de los grupos hidroxilo con grupos etilo. El etil celulosa comercial tiene entre 2.4 y 2.5 grupos etoxi por grupo glucósido de la cadena de celulosa. Los éteres se producen tratando celulosa, en forma de pulpa de madera o pelusa de algodón, con una solución de hidróxido de sodio al 50%. El álcali celulosa formado se etila con cloruro de etilo o sulfato de etilo. La alquilación se debe llevar a cabo en condiciones cuidadosamente controladas para prevenir la degradación de la cadena de celulosa y la destrucción del agente alquilante. Cuando termina la reacción el exceso de reactivos se separa por lavado. El éter se purifica liberándolo de las materias solubles por lavado. Los plásticos de etil celulosa se pueden moldear de cualquier manera y también se pueden maquinar. Algunas propiedades sobresalientes son la resistencia y flexibilidad extraordinarias a bajas temperaturas, amplios límites de compatibilidad, estabilidad al calor, termoplasticidad y resistencia eléctrica. La metil celulosa se prepara por un proceso similar al que se emplea para la etil celulosa, sustituyendo el cloruro o el sulfato de metilo por el derivado correspondiente de etilo. La solubilidad en agua, más la capacidad de producir soluciones viscosas, le han dado utilidad como agente espesante en las industrias de textiles, alimentos y adhesivos.

GOMA LACA.[15] Se obtiene de un material resinoso secretado por un insecto, *Kerria lacca*, nativo de la India. El insecto produce goma cruda con glándulas localizadas en

[15]EPST, vol. 12, p. 419.

la piel. La resina es una solución sólida de varios compuestos químicos que tienen estructuras similares. La laca consta de dos materiales, una resina dura y otra blanda, y es una resina plástica única porque tiene las propiedades tanto de resinas termoplásticas como termoestables. El curado con calor aumenta sus resistencias mecánicas y eléctricas. La resina es compatible con resinas fenólicas, de modo que se pueden obtener gran variedad de compuestos para moldeo. Los compuestos se suavizan sobre mesas de vapor de 107 a 121 °C. Son moldeables por compresión a temperaturas de 121 a 135 °C y presiones de 6.9 a 24 MPa. Los moldes se deben enfriar a 32 o 40 °C antes de aliviar la presión. Muchos artículos se pueden moldear por inyección a 110 °C con ciclos de 1 a 2 minutos. Algunas propiedades notables de los compuestos de goma laca son la constante dieléctrica baja, resistencia dieléctrica alta, resistencia al arqueado, adhesión, dureza, alto brillo, elasticidad, baja conductividad térmica, facilidad de moldeo, poder humectante para cargas, y resistencia al aceite después de curado. Estos compuestos encuentran uso en recubrimientos protectores, adhesivos y aislamiento eléctrico.

PLÁSTICOS DE LIGNINA.[36] La unión de la lignina a materiales leñosos se libera por la acción de vapor de alta presión que activa la lignina para que se pueda emplear con aglutinante de plásticos. Las astillas de madera se cargan en recipientes adecuados y se tratan con vapor a presiones hasta de 8.3 MPa durante segundos. El ciclo de tiempo normal, incluyendo el llenado y vaciado de los recipientes es de alrededor de un minuto. En este tiempo la lignina se reblandece por el aumento súbito de temperatura. Cuando las astillas se exponen repentinamente a la presión atmosférica, estallan debido a la alta presión interna para formar una masa de fibras y manojos de fibras que aún tienen una capa natural de lignina. Estas fibras se transforman en esterillas bajo presiones de 10 350 hasta 17 200 MPa y a temperaturas de 135 a 196 °C. El producto se cura generalmente a una presión de 10 350 MPa y a una temperatura de 175 °C. El único plastificante requerido es alrededor de 4% de humedad, que se encuentra presente en humedades normales. El curado es muy rápido.

DERIVADOS PROTEÍNICOS. Históricamente, el uso industrial de proteínas es muy antiguo. La cola de origen animal se utilizó desde las primeras civilizaciones egipcias, pero el suministro de dichas colas era limitado hasta tiempos recientes debido a facilidades inadecuadas de refrigeración y transporte. Véase "Adhesivos", capítulo 25. Las proteínas vegetales desarrolladas junto con el frijol de soya en la década de 1930 a 1940 fueron las precursoras del empleo industrial de la zeína después de 1940. Los compuestos plásticos de proteína son higroscópicos y ello hace que sean afectados por los cambios de la humedad atmosférica. La absorción de agua causa combamientos acentuados en superficies mayores a 26 cm^2. El plástico suave sin curar se puede moldear, pero requiere endurecimiento en una solución de formaldehído y las secciones más delgadas se endurecen antes que las partes más gruesas, con lo que se generan esfuerzos internos que causan distorsiones severas. En la actualidad, los derivados de proteína se emplean mucho en colas, adhesivos y recubrimientos de papel.

[36] ECT, 3d ed., vol. 14, 1979, p. 294

Laminados y espumas

Un material laminado se forma con capas de material aglutinados entre sí. La may parte de los plásticos laminados se hacen con resinas termoestables (melamina, epo poliéster insaturado, silicón y, con más frecuencia, fenólicos) y tienen cargas fibros como vidrio, carbón, metal y algunos polímeros. Véase la tabla 34.9 donde aparec las fibras de uso común. La resina se disuelve en un disolvente adecuado, como alcoh o agua, con el que la carga está impregnada o recubierta. En un método de impregn ción se utilizan rodillos ajustables o una cuchilla para controlar la cantidad de resir depositada en las fibras después de sumergidas en un baño. Otra técnica es controla la concentración de la resina en el tanque de inmersión. Una tercera técnica mide resina aplicada a las fibras cuando pasan por un horno de secado donde tiene lug una polimerización parcial. El curado final se suele hacer en prensas o moldes; el tiem po de curado varía con el espesor y el tipo de material empleado, pero se aplican pre siones del orden de 6900 a 17 200 kPa con temperaturas de 130 a 175 °C.

Los plásticos espumados[37] o celulares son de dos tipos, de celda cerrada o abierta En la celda cerrada, cada celda está completamente circundada, y en la celda abiert las celdas se intercomunican como en una esponja. Estas espumas se forman agregan do agentes espumantes a la resina y luego batiendo para que los aditivos causen el es pumado, y también mediante subproductos de la reacción de polimerización. Mucha veces un líquido de bajo punto de ebullición puede ser el agente espumante, como u fluorocarburo. Los agentes espumantes comunes son compuestos que liberan dióxido de carbono o gas nitrógeno. La azocarbonamida, que libera CO, N_2 y NH_3 al calentarse, se emplea con frecuencia. El polímero se puede espumar antes de la fabricación o durante el proceso de extrusión. Las espumas comunes son de poliestireno o poliuretano, pero cualquier termoplástico puede ser espumado. Se pueden preparar espumas flexibles, semirrígidas y rígidas en densidades que van desde 1.6 hasta 960 kg/m^3. Los principales usos para las espumas flexibles, con densidades menores de 100 kg/m^3, son colchones, muebles y aplicaciones automotrices. Las espumas rígidas se utilizan generalmente como aislantes. Éstos se pueden aplicar haciendo la espuma en el lugar donde se usarán, o empleando planchas de material ya espumado. Se forman espumas estructurales de servicio pesado fusionando recubrimientos sólidos de plástico con un alma de espuma rígida.

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
BIBLIOTECA
CIUDAD UNIVERSITARIA

REFERENCIAS SELECTAS

Baijal, M. D.: *Plastics Polymer Science and Technology*, Wiley, New York, 1982.
Blackley, D. C.: *Emulsion Polymerization*, Halsted, New York, 1976.
Brandup, J. and E. H. Immergut (eds.): *Polymer Handbook*, 2d ed., Wiley-Interscience, New York, 1975.
Bryden, J.: *Plastics Materials*, 4th ed., Butterworths, London, 1982.
Burgess, R. H. (ed.): *Manufacture and Processing of PVC*, Macmillan, New York, 1982.
Delmonte, J.: *Technology of Carbon and Graphite Fiber Composites*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1981.
Driver, W. E.: *Plastics Chemistry and Technology*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1979.

[37] DuBois and John, op. cit; Driver, op. cit.

, V. I. et al.: *Emulsion Polymerization and Its Applications in Industry*, Consultants Bureau, ork, 1981.
Plastics, McGraw-Hill, New York, 1976.
M. A.: *Polymer Materials: An Introduction for Technologists and Scientists*, Wiley, New York,
C. A. (ed.): *Handbook of Plastics and Elastomers*, McGraw-Hill, New York, 1976.
F. and S. Matar: From Hydrocarbons to Petrochemicals, Part 16, Thermoplastics, and Part 17, osetting Resins and Engineering Resins, *Hydrocarbon Process.* **59** (1) 141 (1980).
n, J. and T. J. Bouton (eds.): *Polymerization Reactors and Processes*, ACS, Columbus, Ohio,
and J. V. Milewski (eds.): *Handbook of Fillers and Reinforcements for Plastics*, Van Nostrand ld, New York, 1978.
H. S. and J. J. Vaketta (eds.): *Introduction to Polymer Science and Technology*, Wiley-Inter-, New York, 1978.
(ed.): *Handbook of Composites*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1982.
C.: *Polymer Technology*, 2d ed., Chem. Publ. Co., New York, 1979.
(ed.): *Encyclopedia of PVC*, Marcel Dekker, New York, 1978.
G.: *Principles of Polymerization*, 2d ed., Wiley, New York, 1981.
I. W.: *Epoxy Resins and Products, Recent Advances*, Noyes, Park Ridge, N.J., 1977.
, F.: *Principles of Polymer Systems*, 2d ed., Hemisphere Publ. Co. and McGraw-Hill, New 982.
.: *Fundamental Principles of Polymeric Materials*, Wiley, New York, 1982.
B.: *Conductive Polymers*, Plenum Press, New York, 1981.
Polyolefin Production Processes, Latest Developments, Noyes, Park Ridge, N.J., 1978.
Vinyl Chloride Manufacture, Noyes, Park Ridge, N.J., 1978.
ad, R. G.: *FRP Technology, Fibre Reinforced Resin Systems*, Appl. Sci. Publ., London, 1980.
Polymer Engineering, Elsevier, New York, 1975.
ng: *Polymer Interface and Adhesion*, Marcel Dekker, New York, 1982.

Capítulo **35**

Industria de fibras y películas sintéticas

HISTORIA. Las fibras eran originalmente de origen natural y se producían de lana, seda, algodón, lino y otros materiales similares. Las primeras fibras sintéticas las obtuvo Swan en 1883 cuando inyectó una solución de nitrato de celulosa en ácido acético a través de orificios. Las primeras fibras comerciales elaboradas con nitrato de celulosa las produjo Chardonnet por el proceso que patentó en 1885. La siguiente fibra sintética fue también un derivado de celulosa, la celulosa regenerada o viscosa. Aun cuando la producción de viscosa se patentó en 1892, fue en 1930 cuando la producción mundial llegó a 200 000 t anuales.[1] Esto se debió, en parte, a la baja resistencia húmeda de las fibras originales. La viscosa se consideraba como una sustitución barata y mala de la seda hasta que se desarrollaron métodos para aumentar la resistencia húmeda. Se inventaron e introdujeron otras variantes de fibras de celulosa. La fibra de rayón cuproamonio se obtuvo alrededor de 1900 y la fibra de acetato de celulosa hacia 1921. Se han realizado muchas mejoras y variantes de estas fibras básicas de celulosa.

La primera fibra realmente sintética fue el nylon (una poliamida), introducida en 1940; ésta fue descubierta por Carothers y comercializada por DuPont. Las siguientes fibras que emergieron fueron poliésteres, acrílicas y polioleflnicas. Estos cuatro tipos fueron las principales fibras sintéticas producidas hasta mediados de 1950-1960. Durante la última parte de esta década y hasta nuestros días se ha dedicado mucha investigación a la mejora de las propiedades de las fibras y al desarrollo de fibras con propiedades especiales para usos particulares (por ejemplo, fibras resistentes a altas temperaturas).

USOS Y ECONOMÍA. Las fibras hechas por el hombre, a partir de su reducido origen, han crecido para convertirse en el 45% de la producción mundial de fibras. En 1981 se produjeron a nivel mundial 14×10^6 t de fibras sintéticas y 17×10^6 t de fibras naturales. La producción de varias fibras en Estados Unidos desde 1966 a 1981 se muestra en la figura 35.1.

Los usos de las fibras sintéticas dependen de la naturaleza de las fibras individuales. La ropa, las alfombras y los tapices se hacen casi totalmente con fibras sintéti-

[1]t = 1000 kg.

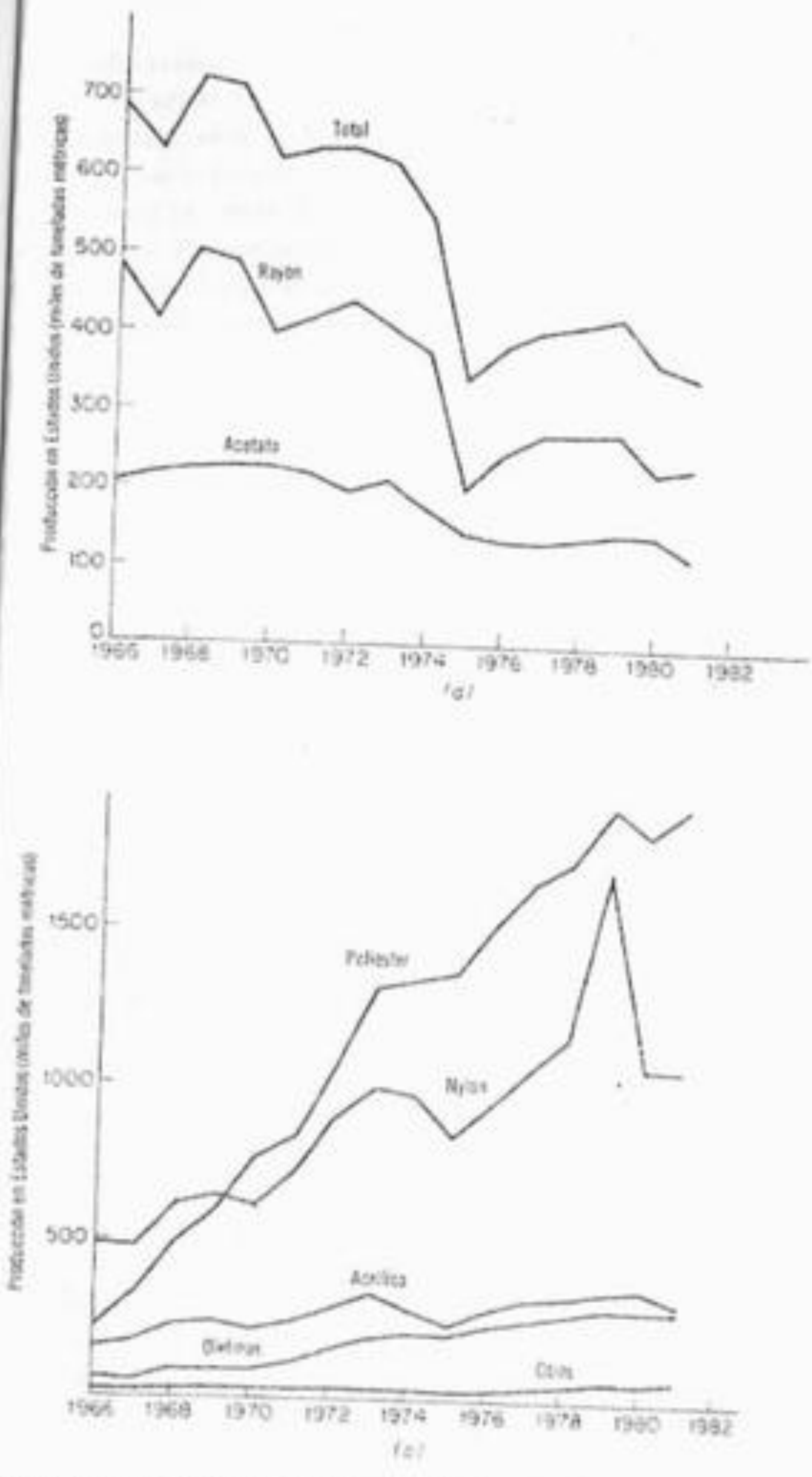


Fig. 35.1. Tendencia de la producción de fibras sintéticas.

cas. Las mezclas de poliéster y algodón han impartido facilidad de lavado y planchado permanente a camisas y otras prendas de vestir. Casi todo el nylon producido en Estados Unidos se utiliza para alfombras. Se analizarán otros usos relacionados con las fibras individuales.

PROPIEDADES DE LAS FIBRAS. Las tres propiedades generales más importantes de las fibras son la longitud, el rizado y el *denier*. Las fibras pueden ser de filamento continuo o de fibra corta, bastante uniformes en longitud, trenzados para formar hilos. Por ejemplo, a las fibras cortas de algodón o lana, se les llama así, fibra corta. Los filamentos continuos pueden ser de longitud casi indefinida y la mayor parte de las fibras sintéticas, así como la seda natural, son de este tipo. Las fibras cortas sintéticas se preparan cortando filamentos continuos en tramos de longitud corta y uniforme, generalmente entre 3.5 y 15 cm.

El rizo, u ondulado, de las fibras sintéticas mediante acción química o mecánica se llama rizado. Es de gran importancia para la facilidad de procesamiento de fibras cortas. En algunos casos se rizan los filamentos continuos para alterar su apariencia y tacto, por ejemplo, en el hilo para alfombras de nylon. El algodón y la lana poseen rizado natural.

El *denier* es una medida del peso de las fibras por unidad de longitud y se define como el peso en gramos de 9000 m. Otra unidad es el *tex*, que es el peso de 1000 m.

Las primeras fibras sintéticas eran de sección circular, pero se pueden impartir características especiales fabricando fibras con otras secciones. Un hilo para alfombra, desarrollado en Alemania,[1a] tiene una sección transversal pentagonal y contiene seis orificios estructurales. Cuando pasa la luz por los orificios se desvía y se descompone reduciendo así la visibilidad de las partículas de suciedad. Las fibras con cinco costados ayudan también al desprendimiento de la suciedad. La mayor parte de las fibras que hoy se venden tienen filamentos con secciones transversales no uniformemente redondos.

FIBRAS SINTÉTICAS

CLASIFICACIÓN. Las fibras no celulósicas, tan adaptables, cuyo mercado crece con rapidez, se clasifican químicamente y por el método de hilado en la tabla 35.1. La fabricación de todas las fibras sintéticas verdaderas se inicia con la preparación de un polímero que consta de moléculas de cadena muy larga. El polímero se hila y esto resulta, en la mayor parte de los casos, en una fibra débil prácticamente inútil hasta que se estira para orientar las moléculas y establecer rejillas cristalinas. Controlando dentro de ciertos límites el grado de orientación, la característica cristalina y el promedio de la longitud de cadena, se puede utilizar un mismo polímero para hacer muchas fibras con propiedades mecánicas muy diferentes, que varían desde débiles y elásticas hasta fuertes y rígidas. Dos elementos importantes para determinar los límites de las propiedades mecánicas de los polímeros son las fuerzas atractivas entre las moléculas y la flexibilidad y longitud de las cadenas moleculares.

Los procedimientos de hilado se dividen en fundidos, secos y húmedos.

1. El hilado fundido, desarrollado para nylon y utilizado también para poliéster, polivinilo, polipropileno y otros, consiste en bombear polímero fundido a través de

[1a] *Text. Ind.* 146 (9): 106 (1982)

Tabla 35.1 Fibras y películas sintéticas representativas*

Clasificación	Procesos de hilado†
Fibras y películas	
Fibras poliamidas o nylon	
Nylon 66, nylon 6, Qiana	Fundido
Poliésteres	
Fibras: Dacron, Trevira, Kodel, Fortrel	Fundido
Películas: Mylar, Cronar, Kodar, Estar	Fundido
Acrílicos y modacrílicos	
Fibra Orlón	Seco
Fibra Acrilán	Húmedo
Fibra Creslán	Húmedo
Fibra Dynel (vinil-acrílica)	Seco
Fibra Verel	Seco
Vinilos y vinilidenos	
Fibra y película Saran	Fundido
Fibra Vinyon N•	Seco
Spandex	
Lycra	Seco
Numa	Húmedo
Glospan	Húmedo
Olefinas	
Películas de polietileno	Fundido
Fibras y películas de polipropileno: Avison, Herculon	Fundido
Fibras de vidrio	
Fiberglas	Fundido
Fibras y películas celulósicas	
Celulosa regenerada	
Fibras: rayón (viscosa), cuproamonio	Húmedo
Película: Cellophane	Húmedo
Ésteres de celulosa	
Fibras y películas de acetato: Acele, Estron	Seco
Fibra de triacetato: Arnel	Seco

*Completamente sintéticas o semisintéticas (celulósicas). † Clasificados como fundido, seco o húmedo.
• 60% vinilo y 40% acrilonitrilo.

capilares o hileras. Las corrientes de polímero que salen de las aberturas de las hileras se solidifican con aire frío.

2. Para hilar en seco, el polímero se disuelve en un disolvente orgánico adecuado. La solución es obligada a pasar por las hileras y, al evaporarse el disolvente en aire tibio, se forman filamentos secos. Algunos acrílicos y copolímeros de vinil-acrílicos se hilan de esta manera.

3. El hilado húmedo consiste en hilar una solución de polímero y coagular la fibra en un baño químico. Como ejemplo, un polímero disuelto en dimetil acetamida se podría coagular en un baño de glicerol a 140 °C, o en un baño de cloruro de calcio al 40% a 90 °C. Ciertos acrílicos, como el Acrilán y el Creslán, se preparan por hilado húmedo.

La tabla 35.1 proporciona los métodos de hilado de algunas fibras representativas.

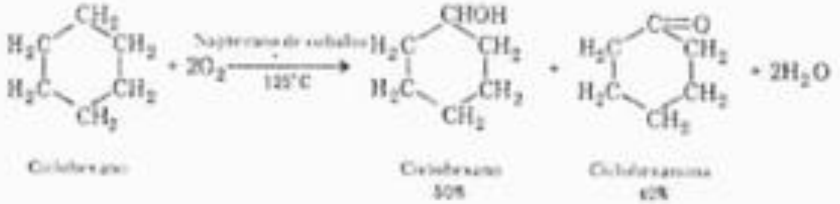
Poliamidas

El nylon 6,6 fue la primera fibra totalmente sintética fabricada comercialmente y abrió el camino a las demás. En 1981 la producción en Estados Unidos fue de 1.18×10^6 t, de las cuales el 59% se utilizó para enseres domésticos, principalmente alfombras. El 20% fue para vestidos y el 11% para cuerdas de neumáticos.

El producto que resulta de la reacción de polimerización de ácido adípico y hexametilen diamina es el nylon 6,6 porque cada una de las materias primas contiene seis átomos de carbono. El nylon 6 es el homopolímero de caprolactama, y la recientemente desarrolla fibra de aramida, Krevar, es un polímero aromático, poli-*p*-fenilen tereftalamida.

PRODUCTOS INTERMEDIOS

1. ***Ácido adípico.***[2] El ácido adípico se prepara por la oxidación por aire en dos pasos de ciclohexano.



$$C_6H_{11}OH + C_6H_{10}O + zHNO_3 \xrightarrow[130\,°C,\ 1.00\ MPa]{cat.} HOOC(CH_2)_4COOH + xN_2O + yNO$$

Ciclohexanol, Ciclohexanona, Ácido adípico

2. ***Hexametilendiamina.***[3] Este compuesto se elabora con butadieno o acrilonitrilo.

POLIMERIZACIÓN Y PRODUCCIÓN DE FIBRA.[4] La reacción entre ácido adípico y hexametilendiamina produce adipato de hexametilendiamonio, conocido como "sal de nylon". Es esencial que los dos productos intermedios se utilicen en proporciones equimolares si se desea producir un polímero para formar fibra de alta calidad. La formación de la sal asegura las proporciones correctamente balanceadas. También es necesario que el material que se va a polimerizar sea de alta pureza si se quiere obtener fibra de alta calidad. Esto se logra recristalizando la sal de nylon antes de polimerizarla. La figura 35.2 muestra varios procesos para producir nylon. El diagrama de flujo para hilo de nylon, utilizando un proceso por lote, está en la figura 35.3

[2]Austin, The Industrial Significant Organic Chemicals, *Chem. Eng.* 81 (2) 131 (1974); Danly and Campbell, ECT, 3d ed., vol. 1, 1978, pp. 510-531.

[3]ECT, 3d ed., vol. 1, 1978, pp. 510-531.

[4]Chapman, *Fibres*, Butterworths, London, 1974.

$$xHOOC(CH_2)_4COOH + xH_2N(CH_2)_6NH_2 \rightarrow x[H_3N(CH_2)_6NH_3OOC(CH_2)_4COO-]$$

Ácido adípico — Hexametilendiamina — Adipato de hexametilendiamina o sal de nylon

$$\rightarrow [-HN(CH_2)_6NHOC(CH_2)_4CO-] + 2xH_2O$$

Polihexametilenadipamida (nylon)

La sal de nylon acuosa inicia en la parte superior de la fábrica y los materiales se mueven hacia abajo durante los diversos pasos. La solución de adipato de hexametilendiamonio se bombea desde el nivel superior a los evaporadores y se concentra. Se añade ácido acético a la carga del evaporador para estabilizar la longitud de la cadena. Después del evaporador, la solución de sal fluye a autoclaves con chaqueta equipados con serpentines interiores y calentados con vapor de Dowterm (Fig. 35.4). Aquí se elimina el resto del agua. Se añade TiO_2 en dispersión y se lleva a cabo la polimerización.

Al terminar la polimerización, el polímero fundido sale por el fondo a una rueda de formado mediante nitrógeno especialmente purificado con una presión de 175 a 345 kPa. Cada lote de 900 kg se extruye tan rápidamente como sea posible para evitar diferencias en el tratamiento térmico del polímero. Un listón de polímero de unos 30 cm de ancho y 6 mm de espesor fluye sobre el tambor de formado de 1.8 m. Se rocía agua sobre el interior para enfriar y solidificar la parte inferior del listón; la parte superior se enfría con aire y agua. Los listones se cortan en pequeños trozos, u hojuelas, antes de combinarlos. Se combinan dos o más lotes para mejorar la uniformidad de la

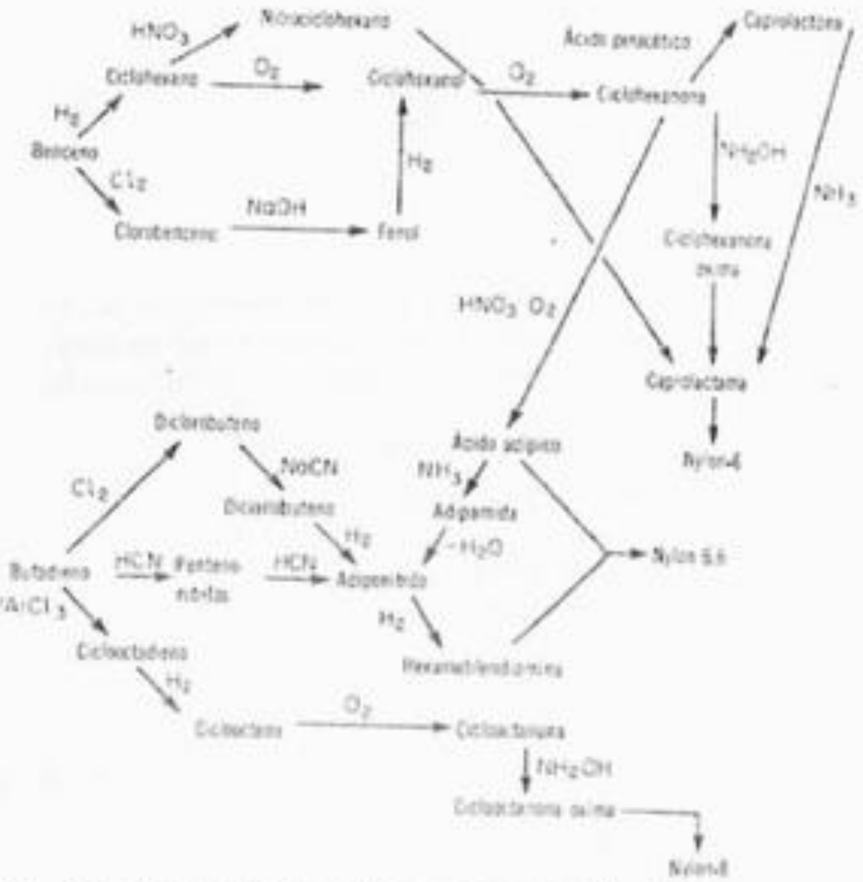


Fig. 35.2. Varias rutas para obtener nylon. (*Adaptado de Marshall Sittig.*)

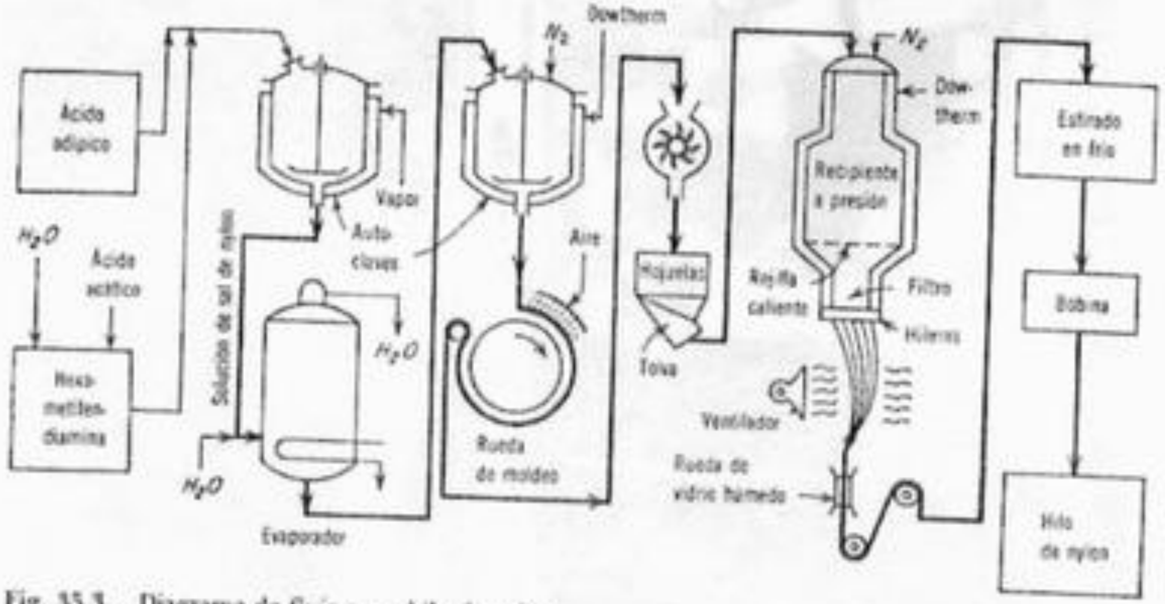


Fig. 35.3. Diagrama de flujo para hilo de nylon.

alimentación a las hileras. Los mezcladores se descargan en tolvas sobre un monorriel que alimenta al área de hilado.

Una unidad usual de hilado se compone de un recipiente de metal rodeado por una chaqueta calentada con vapor de Dowterm que mantiene al recipiente a una temperatura superior al punto de fusión (263°C) del nylon. Se toman precauciones especiales para mantener las hileras libres de oxígeno. Cuando las hojuelas de nylon entran al recipiente chocan contra un enrejado donde se funden y fluyen a la cámara de fusión que está abajo. También se pueden emplear fundidores de tornillo, en vez de enrejados, para fundir las hojuelas. El polímero fundido pasa por las aberturas de esta cámara a las bombas de engranes de las hileras, y éstas lo entregan a un filtro de arena, seguido por mallas y un plato de hilar. Los filamentos se solidifican por aire en una chimenea de enfriamiento y pasan en un manojo por una cámara de humidificación con vapor, donde se equilibra el contenido de humedad para estabilizar la longitud del polímero hilado. Esto no es problema después del estiramiento o elongación.

Después de lubricarlos en un rodillo de terminado, el hilo se estira o elonga al grado deseado pasándolo por un sistema de rodillos de velocidad diferencial. Aquí se desarrollan las características de resistencia o elasticidad del nylon, porque las moléculas se orientan saliendo de su arreglo previo comparativamente al azar. El estiramiento puede ser de tres a seis veces, dependiendo de las propiedades deseadas; su resistencia es mayor cuando la orientación por estiramiento aumenta. Los filamentos de nylon se embarcan luego a los fabricantes para que lo procesen.

El proceso continuo es más económico para partidas de mayor volumen de producción. Aquí la presión y la temperatura de los ciclos de autoclave se reproducen en una serie de tubos y recipientes. El proceso continuo favorece la uniformidad del producto a gran escala, mientras que el proceso por lote favorece la flexibilidad de varios productos.

Como todas las otras fibras sintéticas que se han vuelto competitivamente popula-

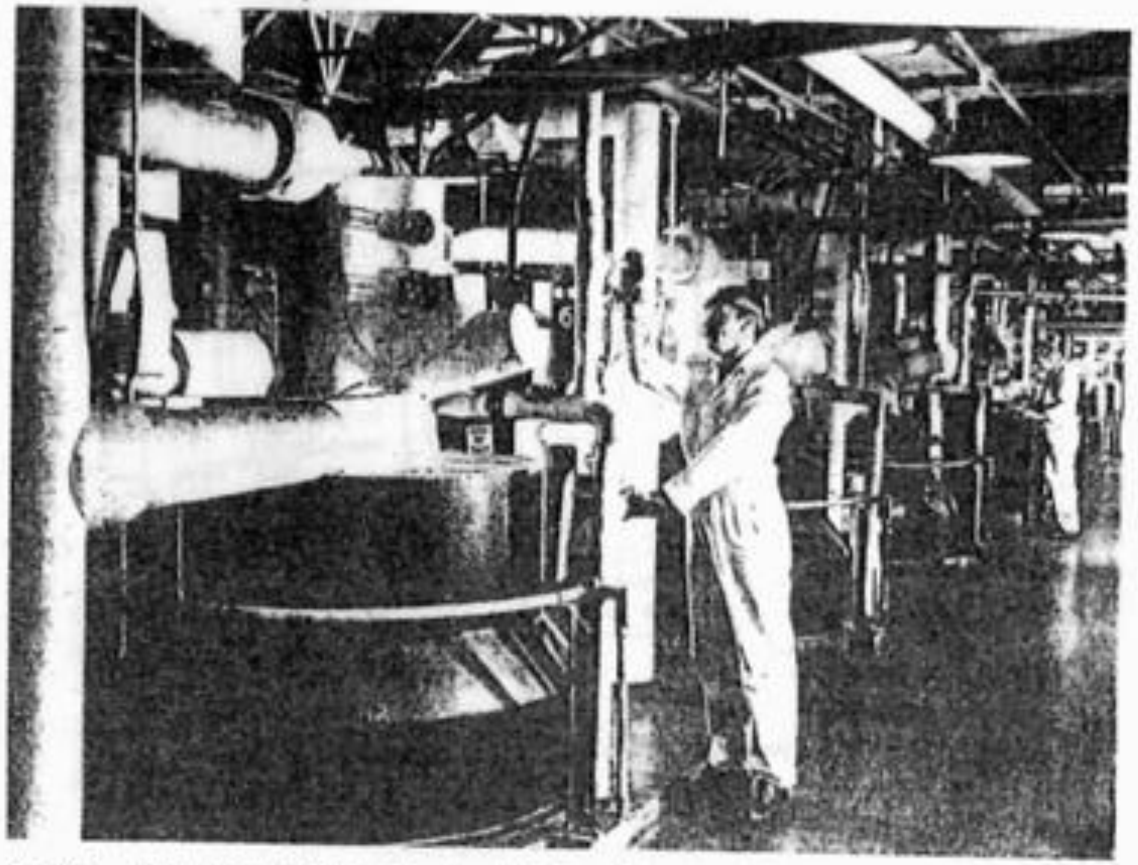


Fig. 35.4. Autoclave en la fábrica de nylon de DuPont. En estos recipientes tiene lugar la polimerización que forma los polímeros de nylon.

que sean superiores a las fibras naturales. Es más fuerte que *cualquier* fibra natural y su resistencia húmeda es del 80 al 90% de su resistencia seca. Su buena flexibilidad lo hace muy deseable para medias de mujer, y tiene buena recuperación después del estiramiento. La alta resistencia del nylon lo hace importante para telas de paracaídas y otras partidas no relacionadas con vestimenta. El nylon se puede colorear con todos los colorantes ácidos y dispersos. Tiene poca afinidad con los colorantes directos de algodón, de azufre y de cuba.

El nylon 6,[5] o caprolactama de nylon, es una fibra polimérica derivada de un solo componente, caprolactama (Fig. 35.2), $\overline{HN-(CH_2)_5CO}$ (anillo cerrado por O), para dar el polímero $[-(CH_2)_5CO-NH-]_n$. Tiene un punto de fusión menor que el nylon 6,6, pero es superior por su resistencia a la degradación por la luz, capacidad para ser teñido, recuperación elástica, resistencia a la fatiga y estabilidad térmica. La caprolactama se puede obtener a partir de ciclohexanoneoxima, que se obtiene tratando ciclohexanona con hidroxilamina. Los procesos modernos se inician con tolueno, que es oxidado hasta ácido benzoico, hidrogenado a ácido ciclohexano carboxílico y luego se trata con ácido nitrosil sulfúrico para producir caprolactama.[6]

[5]Moncrieff, *Man-made Fibres*, 6th ed., Wiley, New York, 1975; Chapman, op. cit.

[6]Caprolactam, *Chem. Eng.* **81** (15) 70 (1974); The DSM Phosphate Caprolactam Process, *CHEMTECH* **7** (5) 309 (1977); *Chem. Week* **126** (21) 47 (1980).

Se han fabricado otros nylons con algunas propiedades interesantes. Los copolímeros de nylon 6 y nylon 6,6 tienen mejores propiedades que cualquiera de los polímeros solos. Estos copolímeros se emplean principalmente para obtener resinas de ingeniería y no para fibras.

Las poliamidas aromáticas (aramidas)[7] tienen cuando menos 85% de las ligaduras amidas unidas directamente a dos anillos aromáticos. La primera aramida comercial fue el Nomex, preparado reaccionando *m*-fenilendiamina con cloruro de isoftaloilo para producir poli-(*m*-fenil-eneisoftalamida). El Kevlar se prepara de manera parecida, pero es el isómero para y se produce a partir de *p*-fenilendiamina y cloruro de tereftaloilo. Los isómeros meta producen polímeros que son resistentes a la llama y al calor, y los isómeros para producen alta resistencia y alto módulo de elasticidad. El Nomex se utiliza para papel aislante eléctrico y en aplicaciones espaciales. El Kevlar posee resistencia ultraalta y se emplea para cuerda de neumáticos. Cuando se produce como una fibra muy corta, llamada Pulpa de Kevlar, se utiliza como sustituto del asbesto.

Poliésteres

Las fibras comunes de poliéster son polímeros del éster formado de dimetil terftalato y etilenglicol.

PRODUCTOS INTERMEDIOS. El dimetil tereftalato[8] se prepara por oxidación de *p*-xileno y subsecuente esterificación de alcohol metílico.

POLIMERIZACIÓN Y PRODUCCIÓN DE FIBRA. La polimerización es un proceso de dos pasos en el que se prepara primero el monómero por un intercambio estérico entre dimetil tereftalato y etilenglicol, o por esterificación directa del ácido tereftálico.

$$p\text{-}H_3COOCC_6H_4COOCH_3 + 2CH_2OH\cdot CH_2OH \rightarrow$$
$$p\text{-}HOCH_2CH_2OOCC_6H_4COOCH_2CH_2OH + 2CH_3OH$$

$$p\text{-}HOOCC_6H_4COOH + 2CH_2OH\cdot CH_2OH \rightarrow$$
$$p\text{-}HOCH_2CH_2OOCC_6H_4COOCH_2CH_2OH + 2H_2O$$

[7]ECT, 3d ed., vol. 3, 1978, p. 213; *Chem. Week* **127** (22) 20 (1980); *Chem. Week* **132** (8) 43 (1983).

[8]Austin, *Chem. Eng.* **81** (22) 114 (1974).

El segundo paso es la polimerización del monómero.

$$n\ \text{éster monomérico} \xrightarrow{280^\circ C} (n-1)HOCH_2CH_2OH + H{-}[OCH_2CH_2OOCC_6H_4CO]_n{-}OCH_2CH_2OH$$

Polietileno tereftalato

El polímero se extruye del fondo del polimerizador a través de orificios o de una ranura a la superficie de un tambor enfriado por agua. El listón se corta en trozos de manera parecida a la descrita para el nylon. La cadena polimérica contiene aproximadamente 80 anillos bencénicos. La figura 35.5 muestra el diagrama de flujo para todo el proceso. Los filamentos se estiran pero, con aplicación de calor, alcanzan de tres a seis veces su longitud original.

La tabla 35.2 muestra algunas de las propiedades de la fibra de poliéster. Es particularmente adecuada para combinar con algodón y lana dando buena apariencia en telas tejidas, como en trajes ligeros para hombre, camisas de hombre y vestidos y blusas para mujer, y se emplea sola en telas de punto y algunas telas tejidas. Por su resistencia, es importante para cuerdas de neumáticos y cordeles; también se utiliza para hilos de coser, mangueras contra incendio y bandas en V. No es recomendable para medias de mujer porque su módulo de elasticidad es demasiado alto, y por ello no se recupera rápidamente después del estiramiento. Como fibra corta se usa para el relleno de almohadas, bolsas de dormir y edredones. Su producción en 1981 en Estados Unidos fue de casi 1.9×10^6 t.

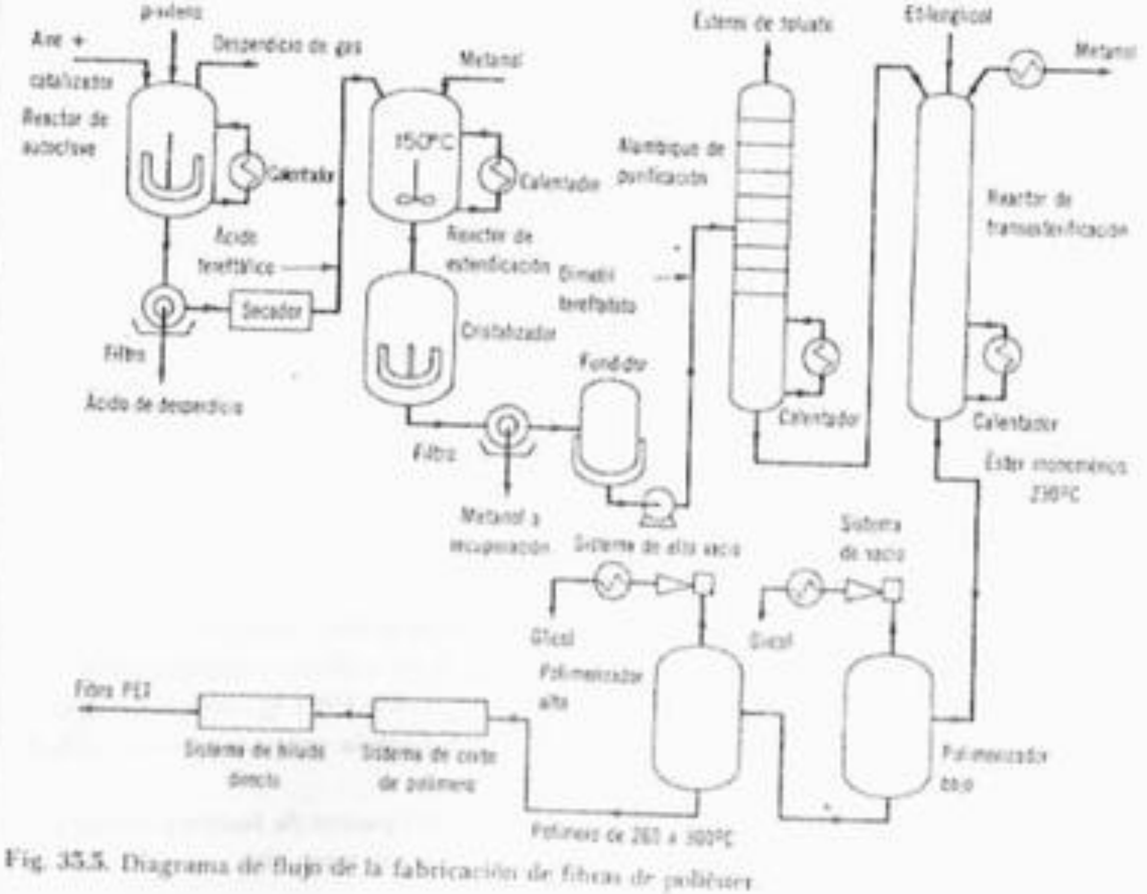


Fig. 35.5. Diagrama de flujo de la fabricación de fibras de poliéster.

Tabla 35.2 Comparación de fibras sintéticas

Fibra	Lana	Acrílica	Modacrílica	Poliéster	Nylon
Resistencia a la tensión, g/denier	1.0-1.7	4.0-5.0	3.0	1.4-6.6	4.7-5.6
Elongación, %	25-35	16-21	16	18-22	25-28
Elasticidad	0.99 a 2%	0.97 a 2%	0.80 a 9%	90-100 a 4%	100 a 8%
Resistencia, MPa	137-200	405-508	302-453	536-797	467-556
Rigidez, g/denier*	3.9	21	30	23-63	20
Resistencia a la abrasión†	90	530		1570	2520
Absorción de agua‡	21.9% a 90 RH	2% a 95 RH		0.5% a 95 RH	8% a 95 RH
Efecto del calor	Se pone áspera a 100°C, se descompone a 130°C	Punto de pegajosidad 235°C	Punto de pegajosidad 235°C	Punto de pegajosidad 240°C	Funde a 263°C
Efecto del tiempo	Poco	Poco	Poco	Poco	Escaso
Efecto del sol	Se debilita	Muy resistente	Ligero	Poco	Se debilita
Efecto de los ácidos concentrados a temp. ambiente	Resistente	Resistente	Resistente	Resistente	Se debilita
Efecto de álcalis	Susceptible	En parte	Resistente	Resistente	Resistente
Efecto de disolventes orgánicos	Resistente	Resistente	Resistente	Resistente	Resistente
Facilidad de teñido	Buena	Buena	Buena	Difícil	Buena
Resistencia a las polillas	Ninguna	Completamente	Completamente	Completamente	Completamente
Resistencia al moho	Buena	Totalmente	Totalmente	Totalmente	Totalmente

* Permanencia de la raya. † Prueba de flexión húmeda, número de flexiones. ‡ RH, Humedad relativa. FUENTES: Wool vs. Synthetics, *Chem. Week* 69 (3) 11 (1951); Moncrieff, *Man-Made Fibers*, 6th ed., Wiley, New York, 1975.

Acrílicos y modacrílicos

El poliacrilonitrilo ($-CH_2CHCN-$), es el principal componente de varias fibras textiles industriales, pero el Orlón de DuPont fue el primero en llegar a tener una operación a escala comercial. Los acrílicos coloreables son generalmente copolímeros con componentes modificadores.

El Orlón se hace polimerizando acrilonitrolo. El polímero de color blanco marfil se disuelve en un disolvente orgánico, generalmente dimetilformamida, aunque se puede disolver en muchas soluciones de sales, como bromuro de litio, o con mejor resultado en otros disolventes orgánicos, como la dimetoxiacetamida y el tetrametilén cíclico de sulfona. La solución se filtra y luego se hila en seco, utilizando la misma técnica de hilado que desde hace tiempo se emplea para el acetato, o sea, en solución a través de hileras, evaporando el disolvente para obtener la fibra seca. A diferencia del nylon que se estira a la temperatura ambiente, los acrílicos, como los poliésteres, se estiran a temperatura elevada en una máquina especial. Las fibras se estiran de tres a ocho veces su longitud original para orientar la molécula en cadenas paralelas largas para mejorar la resistencia. La fibra corta tiene propiedades estéticas como las de lana. La resistencia de las acrílicas al ataque químico, y especialmente al medio ambiente, las hace muy útiles en varios campos. Otros acrílicos, como Acrilán y Creslán, se hilan en húmedo en un tanque de coagulación. Los usos finales de las fibras acrílicas comprenden suéteres, abrigos de mujer, trajes de invierno para caballero, alfombras y cobijas. Las combinaciones con lana y otros sintéticos son comunes para algunos usos finales. Los acrílicos son también deseables para telas de pelusa y telas para filtrar.

FIBRAS MODACRÍLICAS (ACRÍLICAS MODIFICADAS). Éste es el nombre genérico de fibras sintéticas en las que las sustancias formadoras de fibras son cualquier polímero sintético de cadena larga compuesto por no menos de 85%, y no más de 35% en peso de unidades acrílicas (Federal Trade Commission).

Dynel es el nombre que Union Carbide da a su fibra corta de copolímero modacrílica hecha de una resina de 40% de acrilonitrilo y 60% de cloruro de vinilo. La resina se convierte en fibra corta en un proceso continuo de hilado húmedo (véase rayón de viscosa). La resina en polvo de color blanco se disuelve en acetona, se filtra y se pasa por hileras, donde las fibras se forman en un baño de hilado acuoso. La fibra se seca, corta y ondula. Dynel es parecido a la lana en muchos aspectos y tiene algunas características superiores. Se emplea para ropa de trabajo, bolsas de ablandador para agua, redes para pintar pelo, tela para filtro, cobijas, cortinas, suéteres, telas de pelusa, etc.

Vinilos y vinilidenos

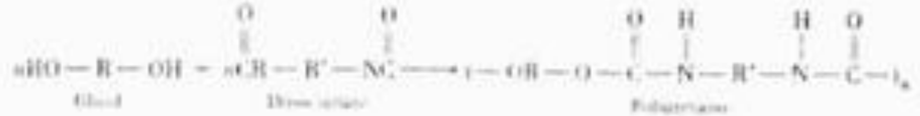
Saran es el copolímero de cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno. Se prepara combinando los dos monómeros con un catalizador y calentando. Se colorea introduciendo pigmentos a la masa. El copolímero se calienta, se extruye a 180 °C, se enfría por aire y se estira. El Saran es resistente al ataque de mohos, bacterias e insectos por lo que se emplea para tela de mosquitero. Su resistencia química lo hace ventajoso para tela de

filtro; sin embargo, su uso principal es para cubreasientos de automóvil y tapiz de muebles para el hogar. Se fabrica mucha película de Saran.

Vinyon es el nombre comercial de copolímeros con 90% de cloruro de vinilo y 10% de acetato de vinilo. El copolímero se disuelve en acetona para dar 22% de sólidos y se filtra, y las fibras se obtienen por extrusión mediante la técnica de hilado en seco. Después de reposar, las fibras se trenzan y se estiran. La resistencia a los ácidos y álcalis, a la luz solar y al tiempo hacen que el Vinyon sea útil para telas sellables al calor, telas para ropa de trabajo, telas para filtrar y otras aplicaciones similares.

Spandex

Spandex es un nombre genérico definido por la Federal Trade Commission de Estados Unidos como "una fibra manufacturada en la cual la sustancia formadora de la fibra es un polímero sintético de cadena larga compuesta de por lo menos 85% de un poliuretano segmentado". Ejemplos comerciales de éstos son las fibras de Lycra, Glospan y Numa. Lycra, la fibra Spandex de DuPont, resulta de la siguiente reacción:



La estructura del poliuretano segmentado se logra por reacción de los diisocianatos con glicoles de cadena larga que generalmente son poliésteres o poliéteres de peso molecular entre 1000 y 2000. Después, al producto se le alarga la cadena o se acopla mediante el empleo de un glicol, una diamina o tal vez con agua. Así se obtiene el polímero final que se convierte en fibras mediante hilado en seco. En la fibra terminada las cadenas están orientadas al azar y al estirarlas se orientan, pero regresan espontáneamente al estado desordenado cuando se liberan de la fuerza. Esta fibra se emplea en corsetería, medias de mujer, trajes de baño, manguera quirúrgica y en otros productos elásticos, a veces combinada con otras fibras, como acrílicas, poliéster, acetato, rayón o fibras naturales, que se enrollan sobre un corazón o núcleo de fibra elástica Spandex.

Poliolefinas

Las fibras de poliolefinas se hacen generalmente de polietileno y polipropileno. Son excelentes en casos especiales, como para sogas, alfombras, cobijas y bajoalfombras, pero son difíciles de colorear y su punto de fusión es bajo. En 1981 el consumo anual en Estados Unidos fue de 292 000 t. Véase el capítulo 34 para la preparación del polímero.

El polímero se hila fundido a casi 100 °C por arriba del punto de fusión porque la viscosidad del polímero fundido cerca del punto de fusión es muy alta.

Fluorocarburos

El Teflón es el politetrafluoroetileno $[-(C_2F_4)-_n]$ (Cap. 20) y como fibra o película es inflamable y altamente resistente a la oxidación y a la acción de productos químicos, incluso ácidos fuertes, álcalis y agentes oxidantes. Retiene esta propiedad útil a temperaturas elevadas (230 a 220 °C) y es fuerte y resistente. Una propiedad muy importante es su escasa fricción, lo cual junto con su comportamiento inerte frente a los productos químicos lo hace de empleo generalizado en empaques para bombas y cojinetes de ejes.

Fibras de vidrio

Las telas de fibra de vidrio se preparan desde 1893, cuando Owens hizo un vestido con tela de fibra de vidrio de un diámetro casi cinco veces mayor que las fibras empleadas hoy. Desde entonces se han hecho muchas mejoras, hasta fibras continuas con diámetros tan pequeños como 5 µm. El primer y más importante (1938) fabricante de fibras de vidrio es Owens-Corning Fiberglas Corp., que vende su producto bajo el nombre comercial de Fiberglas. La producción de fibras textiles en 1981 fue de 472 000 t. Las fibras de vidrio se obtienen mediante dos procesos de hilado fundamentales: soplado (lana de vidrio) y estiramiento (fibras de vidrio para textiles), como aparece en la figura 35.6. Las fibras textiles[9] se pueden hacer como filamentos continuos y como fibra corta y se fabrican con vidrios de borosilicato con 55% de sílice y cantidades apreciables de alúmina, tierras alcalinas como fundentes y boratos (Tabla 35.3). El bajo nivel de álcali fuerte reduce la susceptibilidad a la corrosión. El vidrio para textiles debe ser de la misma pureza que los mejores vidrios ópticos y cuando se funde, debe estar libre de semillas y burbujas que tenderían a romper la continuidad de la fibra.

En el proceso de filamento continuo se funden canicas de vidrio especialmente preparadas e inspeccionadas, o un lote de vidrio fundido altamente purificado fluye a través de unos pequeños orificios (generalmente de 102 a 204 en número) en una abrazadera de platino calentado que se encuentra en el fondo del horno. Las fibras se conducen a través de un "ojo" y luego se reúnen, se lubrican y se colocan sobre enrolladoras de alta velocidad, que giran con mayor rapidez que la velocidad del flujo que viene de la abrazadera y causa que los filamentos se estiren hasta tener el diámetro deseado. Las fibras se emplean para aislamiento eléctrico en motores y generadores, refuerzo estructural para plásticos, recubrimientos para paredes a prueba de fuego y para cuerdas de neumáticos.[10]

En la producción de fibra corta, el vidrio se alimenta automáticamente a un pequeño horno calentado eléctricamente. El vidrio fundido se descarga continuamente a través de hileras. Directamente debajo del plato con orificios hay un chorro de aire o

[9]Carpet of Glass, *Text. Ind.* 139 (1) 40 (1975); Lowenstein, *The Manufacturing Technology of Continuous Glass Fibers*, American Elsevier, New York, 1975.

[10]Rolston, Fiberglass Composite and Fabrication, *Chem. Eng.* 87 (2) 96 (1980); A Code to Build Trust in FRP Equipment, *Chem. Eng.* 86 (13) 78 (1979).

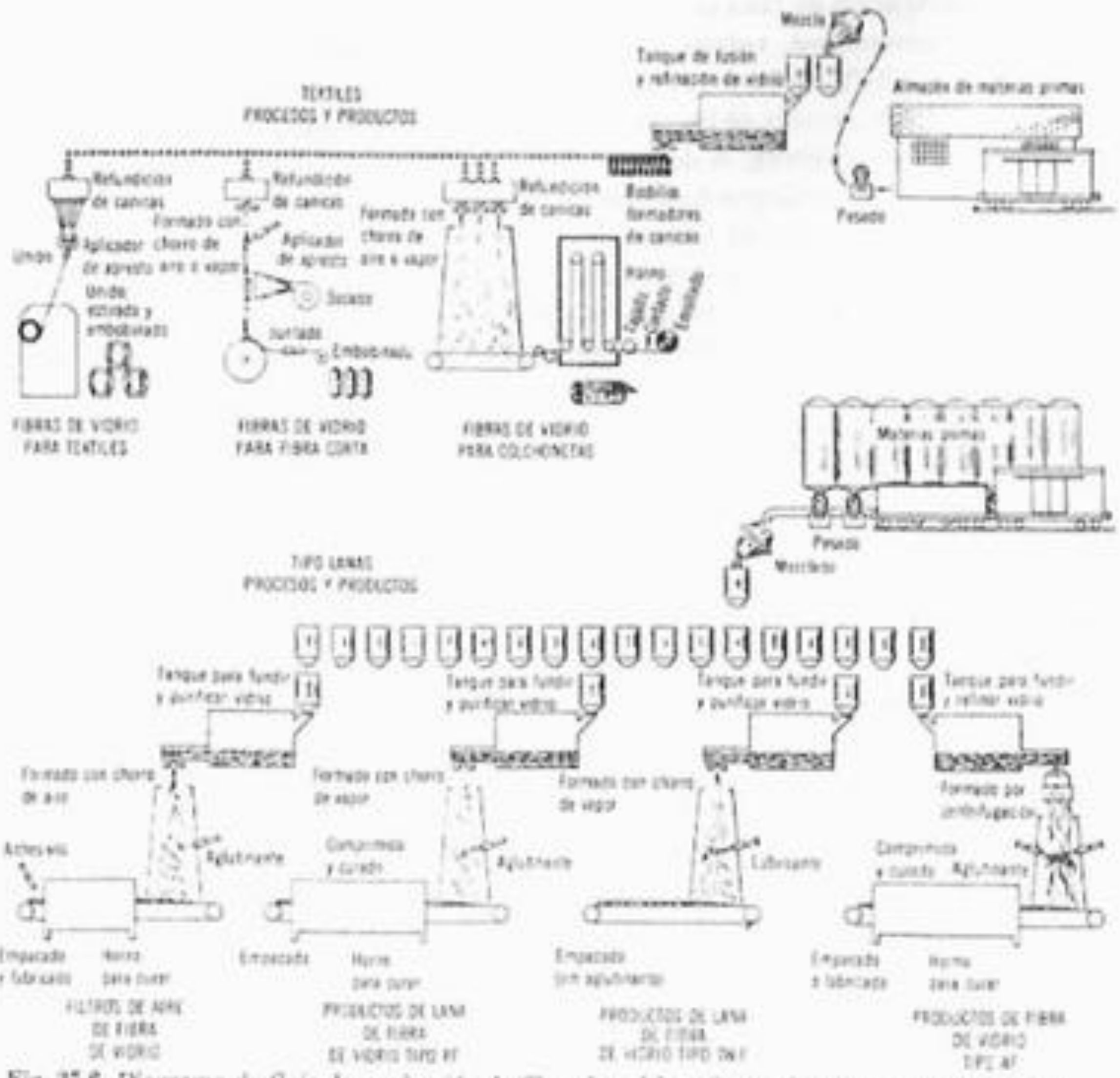


Fig. 35.6. Diagrama de flujo de producción de fibra de vidrio. (*Owens Corning Fiberglas Corp.*)

vapor a alta presión de tal manera que tira de los filamentos fundidos y los arrastra hacia abajo reduciendo su diámetro. Las fibras individuales se proyectan a través de un rocío lubricante y una llama secadora hasta un tambor giratorio. La red de fibras que se forma sobre el tambor se hace pasar a través de guías y se enrolla en tubos, y después de estirar y torcer para formar hilos, se envía para la fabricación de tejidos y telas. Un nuevo proceso trata las telas a altas temperaturas para relajar las fibras, lo cual aumenta la caída y el tacto y elimina todo el apresto de los hilos para que reciban más fácilmente los materiales de acabado. Se pueden colorear con pigmentos aglutinados

Tabla 35.3 Materias primas básicas para la producción de fibra de vidrio en filamento continuo (en porcentaje)

Dióxido de silicio	52-56	Óxido de boro	8-13
Óxido de calcio	16-25	Óxidos de sodio y potasio	0-1
Óxido de aluminio	12-16	Óxido de magnesio	0-6

con resinas que se aplican durante el acabado. Generalmente se destinan a cortinas y colgaduras.

En la fabricación de lana de vidrio para aislamiento acústico y térmico se funden, en hornos regenerativos, vidrios de borosilicato compuestos por aproximadamente 65% de óxidos y 35% de boratos como fundentes. Durante el soplado, el vidrio fundido a 1500 °C fluye a través de los pequeños orificios en una placa de aleación de platino conocido como *bushing*, o de una centrífuga colocada al final de un horno de vidrio estándar. Las corrientes fundidas se recogen por chorros gaseosos de alta velocidad y las estiran para formar fibras que caen sobre una banda en movimiento. Esta masa lanuda se impregna con varios aglutinantes y se le da diferentes formas para ser utilizada como aislamiento, o en marcos para filtrar aire. Las colchonetas de fibra y lana de vidrio casi han sustituido la lana mineral como aislantes.

Fibras de multicomponentes

Se han preparado fibras de multicomponentes[11] que poseen propiedades superiores a cualquiera de los componentes si se hilaran independientemente. Estas fibras se preparan hilando dos o más compuestos poliméricos al mismo tiempo. Estos compuestos pueden ser variaciones del mismo polímero, como dos diferentes polímeros de polipropileno, o dos o más materiales químicamente diferentes, como poliamidas y poliésteres. Los materiales iniciales se escogen de acuerdo con las propiedades deseadas de la fibra terminada. Estas propiedades pueden ser: mejor posibilidad de ser teñida, rizado permanente, tacto sedoso, etc.

FIBRAS CELULÓSICAS

Rayón y acetato

USOS Y ECONOMÍA. La producción de rayón y acetato en Estados Unidos fue de 349 000 t, como puede verse en la figura 35.1. El hilo de viscosa de alta resistencia se utiliza principalmente en cuerdas para neumáticos, medias para mujer y bandas. La diferencia en resistencia entre la viscosa común y de alta tenacidad dependen de la cantidad de orientación[12] impartida a las moléculas de la fibra durante su fabricación. Los grupos hidroxilo en la molécula de celulosa permiten que la fibra absorba agua reduciendo la resistencia húmeda. Los grupos hidroxilo sirven también como sitios para ligaduras de hidrógeno y así, cuando están secas, sirven para unir las moléculas aun bajo dobleces intensos que da por resultado fibras que tienden a mantener su resistencia seca a temperaturas elevadas. El precio del rayón y del acetato varía de acuerdo con el tamaño de los filamentos, el proceso de fabricación y el tipo de acabado. Los

[11] Placek, *Multicomponent Fibers*, Noyes, Park Ridge, N.J., 1971.

[12] Las moléculas se alinean hacia arriba en una dirección mediante su tensión durante el hilado y estiramiento.

textiles de rayón y acetato se emplean principalmente en ropa de mujer, cortinajes, y tapicería y combinado con lana, en alfombras y tapetes. En 1981 el 55% de las fibras producidas a nivel mundial fueron de algodón, lana y seda. Se pronostica que en 1985 los rayones nuevos y mejorados abarcarían gran parte del mercado de algodón debido a los aumentos en el precio del algodón, la tendencia a cultivar alimentos en vez de algodón y, en Estados Unidos, los enormes gastos que deben hacer los fabricantes para cumplir con las severas reglamentaciones del gobierno relativos al polvo de algodón.

MATERIAS PRIMAS. El proceso de la viscosa se basa en pulpa de madera tipo sulfito y algo de sulfato. Si se desea celulosa en hojas, que es la utilizada en la fabricación de viscosa, la pulpa blanqueada se combina con otros lotes, se pasa sucesivamente por una batidora y una refinadora (véase fabricación de pulpa para papel en el Cap. 33) y se forman las hojas en una máquina Fourdrinier.[13] Se consumen grandes cantidades de ácido sulfúrico, sosa cáustica y bisulfuro de carbono en la fabricación de viscosa para rayón. Se añade dióxido de titatino para restarle lustre al hilo. El acetato de celulosa emplea mucho anhídrido acético, ácido acético glacial y ácido sulfúrico además de acetona para hinchar la pulpa de madera. Aparte de este importante consumo de materias químicas básicas, la industria de fibras necesita cantidades apreciables de colorantes y otros productos químicos.

El proceso de la viscosa produce celulosa regenerada, y el acetato forma un hilo que es un compuesto químico definido de celulosa, el acetato de celulosa. Aun cuando cada uno de los procesos es bastante diferente en los detalles de procedimiento, todos siguen el mismo lineamiento general: disolución de la celulosa mediante una reacción química, añejamiento o maduración de la solución (peculiar de la viscosa), filtración y eliminación de aire, hilado de la fibra, combinación de los filamentos para formar hilos, purificación de los hilos (no se necesita para el acetato), y acabado (blanqueo, lavado, lubricación y secado).

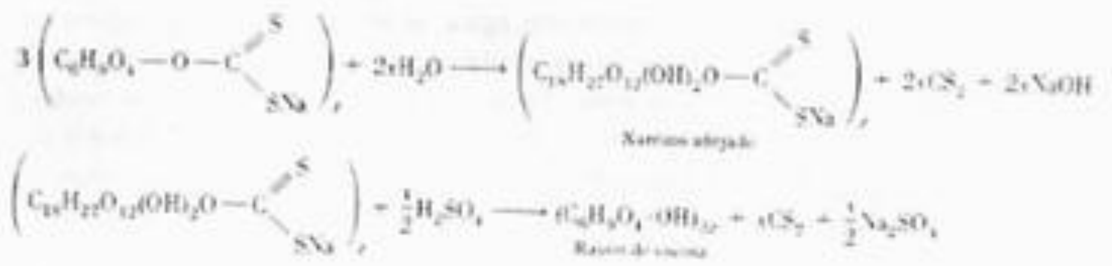
REACCIONES[14]

$$\underset{\text{Celulosa}}{(C_6H_9O_4\cdot OH)_x} + xNaOH \longrightarrow \underset{\text{Álcali de celulosa}}{(C_6H_9O_4\cdot ONa)_x} + xH_2O$$

$$(C_6H_9O_4\cdot ONa)_x + xCS_2 \longrightarrow \underset{\text{Xantato de celulosa}}{\left(C_6H_9O_4{-}O{-}C\begin{matrix}\nearrow S\\ \searrow SNa\end{matrix}\right)_x}$$

[13] *Chem. Week* **129** (5) 25 (1981); *Textile Ind.* **146** (6) 60 (1982); Layman, Rayon Aims for Specialty Niches in Low-Growth Market, *Chem. Eng. News* **61** (8) 10 (1983).

[14] La molécula de celulosa está compuesta por un número indeterminado de grandes unidades de glucosa, representadas aquí como $(C_6H_9O_4OH)_x$. El valor de x no permanece constante durante estas reacciones. Cada reacción causa una reducción en el peso molecular de la celulosa, de modo que la molécula de viscosa-rayón es considerablemente menor que la celulosa alimentada originalmente. Algo de CS_2 se desprende de la celulosa xantato durante el proceso de maduración.



Acetato de celulosa

$$[C_6H_7O_2 \cdot (OH)_3]_x + 3x(CH_3CO)_2O \longrightarrow [C_6H_7O_2(O_2CCH_3)_3]_x + 3xCH_3CO_2H$$

(Celulosa) (Acetato de celulosa)

FABRICACIÓN DE VISCOSA.[15] El filamento terminado es celulosa pura, como se demuestra en las reacciones, pero debido a que consta de moléculas más pequeñas que la celulosa de la pulpa de madera o del algodón, posee diferentes propiedades físicas.

[15]ECT, 3d ed., vol. 19, 1982, p. 855; Chapman, op. cit.

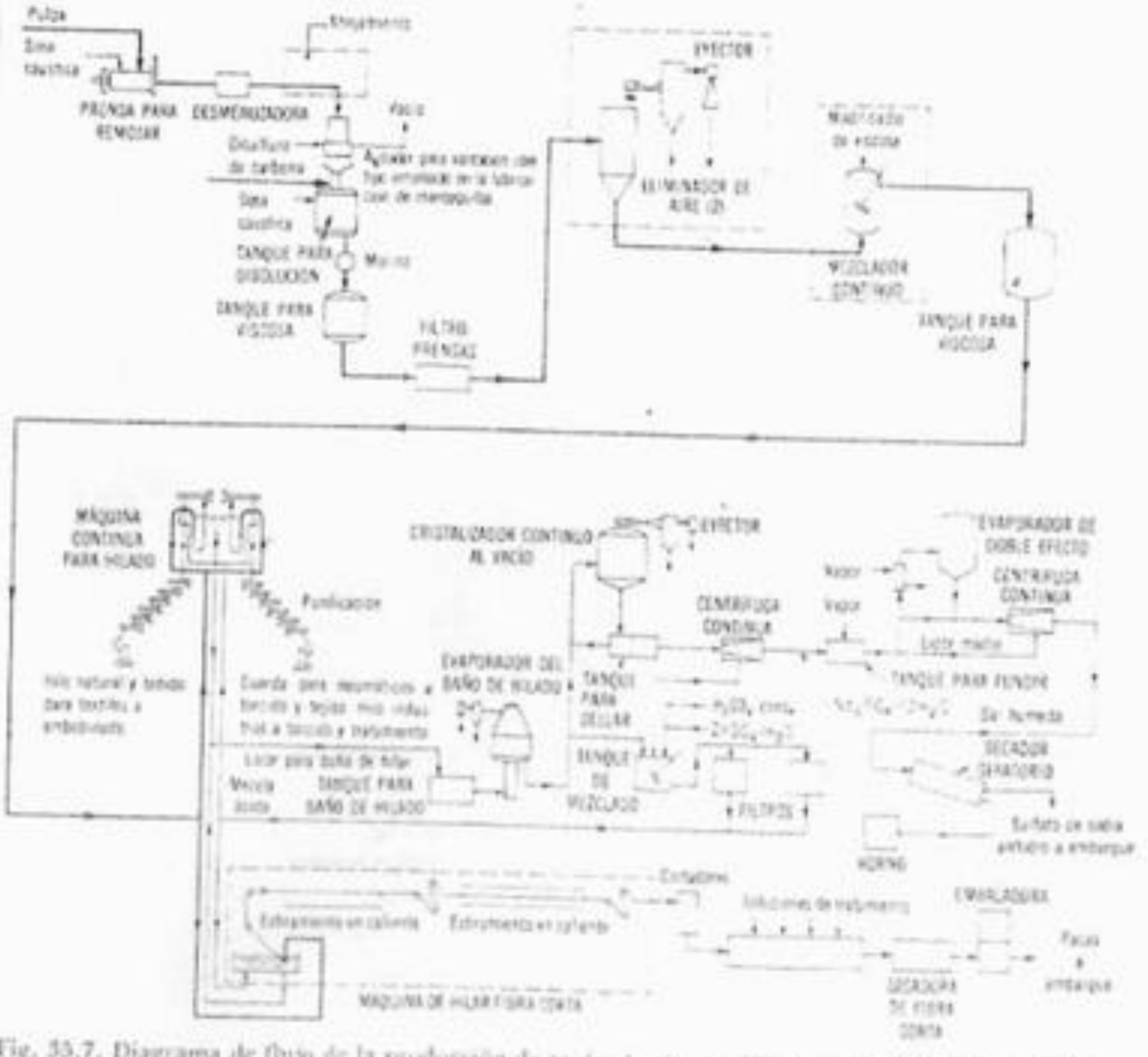


Fig. 35.7. Diagrama de flujo de la producción de rayón de viscosa. [*Chem. Eng.* 71 (11) 110 (1964)]

El proceso mostrado en la figura 35.7 se puede descomponer en la siguiente secuencia:

La materia prima celulósica (hojas de pulpa al sulfito o sulfato) se carga a una prensa para remojar que contiene placas de acero perforado verticales y se remoja por lotes o en forma continua en una solución de sosa cáustica (17 a 20%) durante casi una hora a temperatura de 13 a 17 °C para disolver la celulosa.

El exceso de licor se drena, eliminando impurezas como productos de la degradación de la celulosa. Las hojas ablandadas de álcali celulosa se reducen a pequeñas migajas en una desmenuzadora. Esto requiere 2 a 3 horas, y la temperatura se mantiene entre 18 y 20 °C.

Las migajas de álcali celulosa se añejan por lotes o en forma continua durante 24 a 48 h a 24°C en grandes botes de acero. Hay alguna oxidación y degradación pero se desconoce el cambio químico verdadero. Físicamente, el añejado correcto produce una solución de viscosidad adecuada para hilar después de la xantación.

Las migajas maduras caen en una gran batidora cilíndrica de xantación. Se añade lentamente disulfuro de carbono, equivalente al 30 o 40% del peso de la celulosa recuperable seca, en condiciones cuidadosamente controladas de temperatura y a presión reducida durante 2 h de batido. Durante este tiempo las migajas se van poniendo amarillas gradualmente y finalmente de color naranja profundo, y se coagulan formando bolitas.

Lote por lote se van dejando caer las bolitas de xantato de celulosa en un disolvedor con chaqueta (*visolver*) que contiene hidróxido de sodio diluido. Las partículas de xantato se disuelven en el cáustico, y el producto final, una solución de viscosa, contiene del 6 al 8% de xantato de celulosa y del 6 al 7% de hidróxido de sodio. Esta reacción tarda de 2 a 3 h. Si es deseable, se añaden agentes deslustrantes, como dióxido de titanio, a la solución de viscosa en el mezclador. El resultado es un líquido viscoso café dorado. El resto del proceso (Fig. 35.7), desde el añejamiento al hilado, es continuo. DuPont ha desarrollado un proceso de xantación en banda continua[16] que asegura reduce costos y produce un producto de calidad superior. El recipiente que se emplea es completamente cerrado, con lo que se reducen las pérdidas de disulfuro de carbono.

Durante el añejamiento la proporción de azufre combinado disminuye y la facilidad de coagulación aumenta. Hace treinta años esta conversión tardaba de 4 a 5 días, pero hoy la tecnología mejorada la ha reducido a 24 h. En una serie de tanques (sólo se muestra uno en la Fig. 35.7) la reacción tiene lugar con desaireación y combinación continua con modificadores (aditivos para viscosa, principalmente aminas y polímeros de óxido de etileno) que controlan las velocidades de neutralización y regeneración.

Para terminar, en dos desaireadores continuos de evaporación instantánea al vacío (al alto vacío y a temperatura menor al cuarto), se eliminan las pequeñas burbujas de aire que podrían debilitar el hilo terminado o causar roturas durante el hilado.

Al hilar, la viscosa es obligada mediante bombas de engranes a pasar por hileras de metal noble con forma parecida a dedales, cada una con 750 a 2000 orificios. Las pequeñas corrientes formadas se inyectan al baño de hilar donde se coagulan y la celulosa se regenera formando fibra. El ácido sulfúrico de baño de hilado neutraliza el NaOH libre y descompone el xantato y varios subproductos viscosos que contienen azufre.

[16]How to Make Viscose Rayon Continuously, Chem. Week 129 (5) 95 (1981).

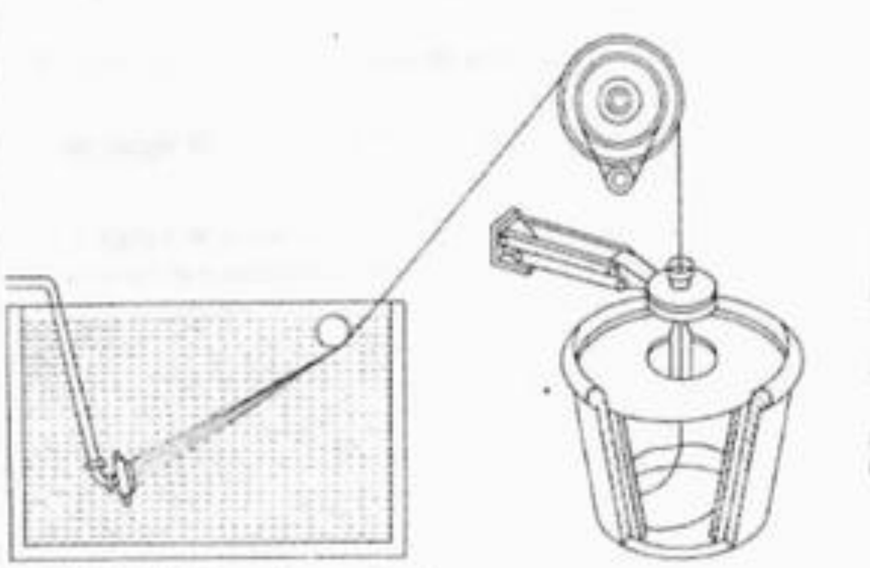


Fig. 35.8. Hilado en el proceso de viscosa.

liberando así CS_2, H_2S, CO_2 y S. Las sales como $ZnSO_4$ y Na_2SO_4 coagulan el xantato y forman complejos metálicos relativamente estables. La relación ácido sulfúrico/sales es un punto de control clave que, aun cuando la coagulación y la regeneración se llevan a cabo juntas, aseguran que el xantato gele antes de que el ácido ataque y los descomponga. Un 4% o más de glucosa evita la cristalización de sales en el filamento.

Tres procedimientos continuos diferentes de hilado y tratamiento se describen en la figura 35.7.

1. El hilo textil se forma torciendo en hilo continuo los filamentos cuando salen de las hileras. Se colorean (entonces o después) y se envían a embobinar en conos y a la urdimbre.

2. Las cuerdas para neumáticos se estiran para obtener resistencia sobre una serie de rodillos que hacen correr el hilo y donde se lavan y reciben otros tratamientos como desacidulación, desulfurización y blanqueo.

3. Las fibras cortas se hilan en la máquina de la parte inferior de la figura 35.7 al combinar filamentos de muchas hileras sin torcerlos, pero cortándolos en longitudes uniformes. Cada año se transforman más filamentos de viscosa en fibra corta.

Los procesos actuales de hilado continuo han reducido el tiempo de horas a minutos. Los tipos de máquina que se emplean generalmente son continuos, de cubeta o bobina. Las tres cuartas partes de la producción en Estados Unidos es del tipo de cubeta, utilizado desde hace tiempo. Si se emplea una máquina de cubeta, el cabezal de hileras entra horizontalmente en la solución de hilar, y varios de los filamentos se reúnen en un hilo que se alimenta hacia abajo en una cubeta centrífuga pequeña que gira a 7500 rpm aproximadamente. La cubeta imparte una torsión por revolución y elimina gran parte del licor de baño ocluido que pasa por perforaciones en la periferia.

Si se emplea una máquina de bobina, las hileras miran hacia arriba verticalmente dentro del baño de hilar, y los filamentos se enredan sobre una bobina giratoria. No se tuerce el hilo.

El hilo de cualquiera de los tipos se lava para eliminar el licor de hilado y se desulfuriza con una solución al 1% de sulfuro de sodio. Luego se lavan en una solución de hipoclorito de sodio, se lavan nuevamente con agua, se secan y se embobinan en conos.

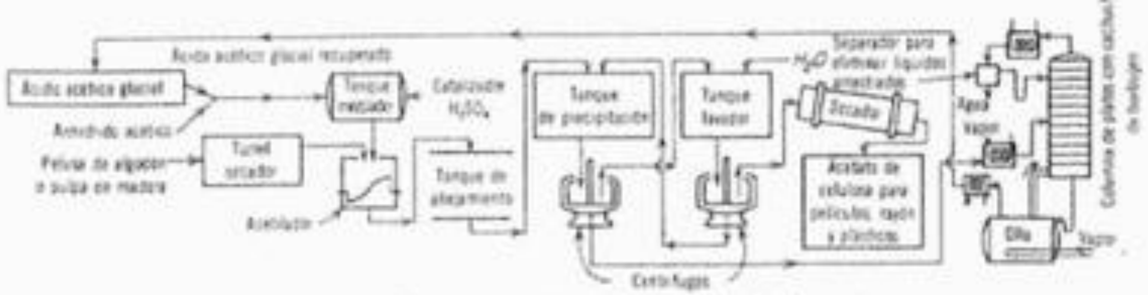
Originalmente los filamentos de rayón tenían una sección transversal circular y una apariencia y tacto parecido a la seda. En un esfuerzo por producir un rayón más semejante al algodón, se ha modificado la forma de la fibra. Avril III y Avril-Prima son fibras altamente crespas con muy alto módulo húmedo que tienen secciones transversales de forma irregular y muchas propiedades parecidas a las del algodón.[17]

FABRICACIÓN DEL ACETATO DE CELULOSA. El acetato de celulosa y sus homólogos son ésteres de celulosa y no celulosa regenerada. La materia prima para el baño de hilar se prepara cargando anhídrido acético y ácido acético glacial con una pequeña cantidad de ácido sulfúrico como catalizador a un acetilador de hierro fundido provisto de chaqueta, forro de vidrio y agitación (véase la Fig. 35.9). La mezcla se enfría a 7 °C y se añade lentamente la pulpa de madera. La acetilacón requiere 5 a 8 h, y la temperatura se mantiene por debajo de 50 °C. El fluido viscoso se diluye con partes iguales de ácido acético concentrado y ácido sulfúrico al 10% y se deja añejar durante 15 h a 38 °C. Algunos de los grupos acetato se hidratan. No se ha encontrado un método para convertir directamente celulosa en un producto de contenido predeterminado de acetilo. Primero es necesario transformarlo en triacetato y luego hidrolizar parcialmente el excedente de grupos hidroxilo. El material deseado se encuentra generalmente en medio del triacetato y el diacetato.

La hidratación se detiene dejando caer la mezcla en un gran volumen de agua y precipitando el acetato secundario. Éste se separa por centrifugación del aún fuerte ácido acético que es recuperado, concentrado y utilizado nuevamente.

Las hojuelas se lavan varias veces por decantación y se pueden utilizar para preparar la solución de hilado mediante disolución de las hojuelas secas en acetona dentro de un mezclador cerrado provisto de agitación. Si se desea, es posible añadir un agente

[17] A Rayon Rebirth, *Chem. Eng.* **86** (7) 113 (1979).



Para producir 1 kg de acetato de celulosa para rayón se necesitan los siguientes materiales e insumos.

Pulpa	0.70 kg	Ácido sulfúrico	0.1 kg
Anhídrido acético	0.2 kg	Mano de obra directa	0.09 h-hombre
Ácido acético	3.25 kg	Pérdida de acetona	0.2 kg

Fig. 35.9. Diagrama de flujo para la fabricación de acetato de celulosa.

deslustrante. Se combinan varios lotes, se filtran y se envían a la máquina de hilar. Se obliga a la solución a pasar por hileras a una corriente de aire tibio y húmedo. La acetona se evapora y se recupera, dejando un filamento de acetato de celulosa.

Estos filamentos se tuercen y se embobinan en conos de la misma manera descrita antes para el rayón. Algunos hilos se venden sin torcer. El hilo en filamento se hace torciendo las hebras antes del embobinado. La estopa consta de hebras reunidas sin torcer y cortado en tramos cortos para emplearse como fibra corta.

La operación económica del proceso depende de la recuperación de todos los productos químicos posibles. Por cada kilogramo de acetato de celulosa se obtienen alrededor de 4 kg de ácido acético acuoso de 30 a 35%. El ácido acético de diferentes partes del proceso se pasa por un espesador para eliminar las últimas trazas de acetato de celulosa y luego se concentra en una unidad de destilación y se reconvierte en anhídrido acético. El aire cargado de vapores de acetona proveniente de las máquinas de hilar se puede pasar por carbón activado para absorber el disolvente (que después es recuperado por arrastre con vapor y rectificación) o se puede enfriar el aire en torres de enfriamiento, donde la acetona se disuelve simultáneamente para después rectificar la mezcla de acetona con agua. También se emplea absorción en líquido y destilación.

La fibra de triacetato de celulosa, Arnel, se produce por Celanese Corp. Se informa que tiene resistencia al lustre a altas temperaturas de planchado, es completamente lavable a máquina, con poco encojimiento al estiramiento, buena retención de rayas y pliegues, y es adaptable a una amplia gama de colores, diseños e impresiones.[18] Se prepara disolviendo el triacetato en diclorometano en vez de la acetona que se emplea para el diacetato.

FIBRAS DE CARBONO[19]

Las fibras de carbono de alto módulo se preparan a partir de rayón, poliacrilonitrilo (PAN) o alquitrán. Las fibras de rayón se chamuscan de 200 a 350 °C y se carbonizan luego a 1000 - 2000 °C. Las fibras de carbono resultantes se tratan por calor a 3000 °C y se estiran durante el proceso de tratamiento térmico. Éste es un proceso muy costoso con rendimientos totales de sólo alrededor de 25%. Estas fibras producidas a partir de rayón se emplean para fabricar escudos térmicos para vehículos espaciales y para frenos de aviones.

Estas fibras se pueden producir de PAN con mejor rendimiento, pero el módulo de Young no es tan elevado como cuando se emplea rayón. El PAN se estira de 100 a 500% a 100 °C, se calienta a 190 - 280 °C durante 0.5 a 5 h, y luego se carboniza a 1000 - 1300 °C. El rendimiento es de alrededor de 45%. El módulo se puede incrementar calentando por arriba de 2500 °C.

Primero se calienta alquitrán de hulla o petróleo para formar un estado líquido cristalino (mesofase). El filamento se hila del líquido y se fija térmicamente en una atmósfera de oxígeno. Cuando se calienta hasta 3000 °C las fibras adquieren un módulo alto sin necesidad de costoso estiramiento.[20]

Las fibras de carbono se venden en tres formas:

1. ***Módulo bajo (138 GPa).*** Éste se emplea como superficie conductora de electricidad en rociado electrostático y en moldeo por inyección para obtener conductividad eléctrica, resistencia al calor y menor desgaste (para cojinetes).
2. ***Módulo mediano (138-517 GPa).*** Esta fibra se puede utilizar para telas.
3. ***Módulo alto (superior a 345 GPa).*** Éste es el hilo de alto módulo con menor precio y se emplea cuando la rigidez es básica.

Las fibras de carbono se emplean para reforzar plásticos que se pueden emplear en artículos deportivos (cañas de pescar, etc.) y para plásticos de ingeniería.

ACABADO Y TEÑIDO DE TEXTILES

Muchas de las fábricas de textiles tienen operaciones con abundantes problemas de ingeniería química. Teñir, blanquear, imprimir, acabados especiales (como para recuperación de rayas, estabilidad dimensional, resistencia al ataque microbiano y a la luz utravioleta), resistencia a la llama, restregamiento, tratamiento con agua y la disposición de los desperdicios son ejemplos de tratamientos donde se incluyen operaciones unitarias como filtración, calentamiento, enfriamiento, evaporación y mezclado.

Va en aumento la modificación[21] de fibras y telas mediante tratamientos especiales para cambiar sus propiedades y mejorar su utilización. Tres acabados de importancia son la retardación del fuego o resistencia a la llama, resistencia al moho o la podredumbre, y repelencia al agua. La resistencia temporal a la llama de las fibras celulósicas se logra con la aplicación de sales de amonio o bórax y ácido bórico. La resistencia a la llama, ideal para las telas, que permita la limpieza y el lavado manteniendo las características deseables de la tela, es difícil aun cuando muchas investigaciones se orientan hacia esta meta,[22] y algunos procesos están encontrando aceptación comercial. La resistencia a los mohos se puede obtener mediante el empleo de muchos compuestos orgánicos e inorgánicos. Los materiales de empleo común son acrilonitrilo, fenoles clorinados, salicilanilida, compuestos mercuriales orgánicos, fluoruro cuproamónico y carbonato cuproamónico. Para producir acabados durables de repelencia al agua a los procesos usuales de limpieza, se tratan las fibras en caliente con compuestos especiales de amonio cuaternario. El sanforizado de la lana se logra con varios procesos de clorinación, especialmente para calcetines, camisas, hilos de tejer y cobijas. Otro método para darle a las telas resistencia al encogimiento consiste en recubrirlas con un producto de melamina-formaldehído. Las resinas termoestables se emplean

[18] Moncrieff, op. cit.

[19] ECT, 3d ed., vol. 4, 1978, p. 622; Delmonte, *Technology of Carbon and Graphite Fiber Composites*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1981.

[20] Barr et al., High Modulus Carbon Fibers from Pitch Precursor, New and Specialty Fibers, Applied Polymer Symposia No. 29, ACS, Columbus, Ohio, 1975.

[21] For Fibers, Finish Is Just the Start, *Text. World* **129** (7) 341 (1979).

[22] Véase Cap. 16.

ampliamente para impartir a las fibras celulósicas resistencia a las rayas o a las arrugas. Los productos más utilizados son las resinas de urea-formaldehído y melamina-formaldehído. La tela se trata con precondensados solubles en agua, junto con catalizadores de condensación. La tela tratada se seca y se calienta a una temperatura elevada para fijar la resina dentro de la estructura de la fibra. Existen muchos otros tratamientos especiales para las telas, como resistencia a la polilla, mejoramiento de la elasticidad, rigidez, ablandamiento, eliminación de la carga electrostática durante procesamientos, apreslos, lubricación, y la inhibición del desteñido por los gases atmosféricos. En años recientes se han empleado acabados químicos que reaccionan con el material de la fibra, por ejemplo, el algodón, para cambiar así sus propiedades por esterificación (carboximetilación) o aminación (ácido 2-aminosulfúrico).

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
BIBLIOTECA
CIUDAD UNIVERSITARIA

PELÍCULAS[23]

La primera película plástica que dio buen resultado fue de nitrato de celulosa. Pronto fue seguida por la celulosa regenerada y el acetato de celulosa. Hasta 1950 la película de celulosa regenerada tenía la mayor participación del mercado. El polietileno fue el primero en retar la supremacía de la celulosa. Ahora se producen películas de otras poliolefinas, policloruro y poliacetato de vinilo, poliestireno y sus copolímeros, poliamidas, policarbonatos, acrílicos y otros muchos polímeros.

VISCOSA Y ACETATO DE CELULOSA. La película transparente de viscosa (Cellophane) se fabrica a partir de una solución similar a la empleada para el rayón. La solución se extruye por un molde ranurado a un baño coagulante de ácido sulfúrico amortiguado y se forma la película sobre un tambor giratorio cuya parte inferior está sumergida en el baño. La película de viscosa formada se transfiere a baños sucesivos de agua tibia para eliminar el ácido. Se desulfuriza en una solución básica de sulfuro de sodio y se vuelve a lavar. El color amarillo característico se elimina con un blanqueador de hipoclorito, se lava bien y luego se pone la película en infusión de glicerina para darle flexibilidad. La película de celulosa sin recubrimiento no es a prueba de humedad y sus usos como empaque son limitados. No sella en máquinas automáticas, se encoge si se moja, y no evita la pérdida de humedad. Se utiliza para fundas de salchichas, como base para cintas adhesivas (los adhesivos son copolímeros acrílicos) y como agente desmoldeante de resinas moldeables. Su gran ventaja es que es biodegradable.

Las películas de celulosa a prueba de humedad se preparan recubriendo un lado con una laca de nitrocelulosa o con una solución de copolímero de policloruro de vinilideno. La película recubierta se puede imprimir y todavía es biodegradable aunque requiere más tiempo. La fabricación de hojas de acetato de celulosa transparente, comparable con el celofán, se realiza por extrusión de una solución en acetona, con las propiedades requeridas, a través de una ranura angosta sobre un tambor giratorio, donde

[23]Briston and Katan, *Plastics Films*, Wiley, New York, 1974; Oswin, *Plastic Films and Packaging*, Wiley, New York, 1975; Nass (ed.), *Encyclopedia of PVC*, Marcel Dekker, New York, 1977.

se evapora la acetona disolvente debido a la presencia de aire tibio. La película resultante es maleable y a prueba de humedad y se emplea para película fotográfica.

POLIOLEFINAS. La película de poletileno se fabrica fundiendo el polímero y extrusionándolo a través de un molde ranurado o por extrusión con soplado. El proceso de molde ranurado produce hojas planas de película mediante la extrusión del polímero fundido a través de la ranura hacia un baño de enfriamiento por agua o a un rodillo frío. Es esencial que la película se enfríe rápidamente para que se formen únicamente cristales pequeños y mantener así su claridad. Con éste método se pueden obtener producciones elevadas de película con excelentes propiedades ópticas.

En el proceso de extrusión con soplado se produce película tubular utilizando presión de aire para inflar la burbuja de polímero fundido. El plástico sale del molde a través de una abertura anular en forma de burbuja tubular. La extrusión normal es hacia arriba, pero puede ser hacia abajo u horizontal. La figura 35.10 muestra las partes principales del proceso de extrusión en soplado. La película de polipropileno no se puede formar de esta manera con aire de enfriamiento porque la velocidad de enfriamiento es tan lento que se forman grandes agregados cristalinos. Se ha desarrollado un proceso tubular con enfriamiento de agua[24] que produce película de polipropileno transparente con costo parecido al de película moldeada.

CLORURO DE POLIVINILO. La película de PVC se prepara alimentando una mezcla plástica de polímero, estabilizadores y plastificantes entre dos rodillos calentados en

[24]Prall, Cooling Blown Tubular Film, *Modern Plastics* 46 (4) 154 (1969).

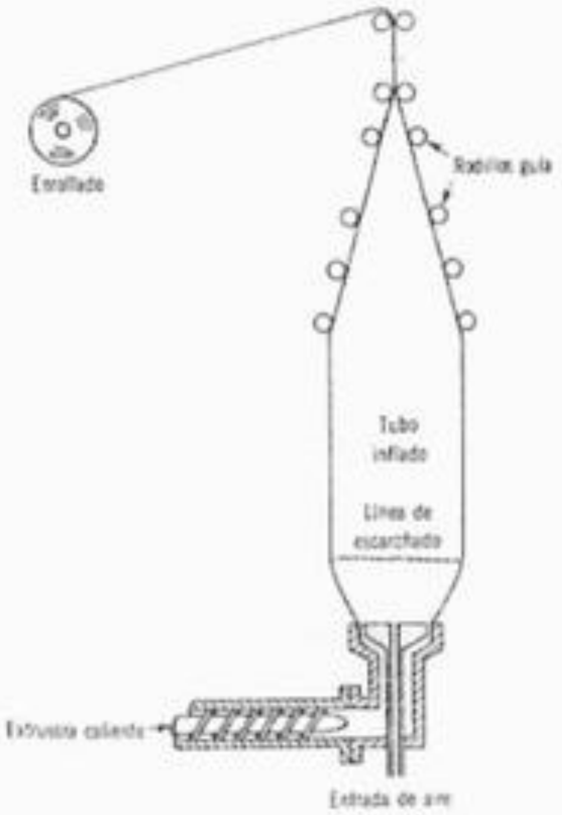


Fig. 35.10. Proceso de extrusión para producir película soplada.

donde se comprime para formar la película. Este proceso se conoce como calandrado y se utiliza ampliamente en la industria hulera (Cap. 36). El calandrado produce hojas de espesor más uniforme que las hojas extruidas. El PVC requiere plastificantes porque sin ellos las películas son quebradizas. Los ftalatos sencillos son los empleados por lo general con este propósito y en ocasiones en cantidades hasta de 50 partes por 100 partes de resina (phr). El dioctilftalato es el miembro de menor peso molecular de la serie que se puede utilizar debido a su poca volatilidad. Sin embargo, se obtiene una película de uso general que es quebradiza a bajas temperaturas. Las películas destinadas a bajas temperaturas se fabrican con ésteres alifáticos, como el di-2-etilhexiladipato para la plastificación. Diferentes contenidos de plastificante dan lugar a diversos tipos de películas con varias aplicaciones de envoltura. Las envolturas de carne requieren muy altas concentraciones para resistir la humedad y el oxígeno. Las películas de PVC no son biodegradables y al arder se desprende HCl, lo que dificulta el manejo de los desperdicios de manera aceptable para el medio ambiente.

OTROS POLÍMEROS. Se puede fabricar película con casi cualquier resina termoplástica mediante el empleo de alguno de los procesos descritos. La selección del proceso depende de las propiedades físicas de la resina. Las películas de poliéster y poliamida se extruyen fundidas. La tabla 35.1 proporciona los nombres comerciales de algunas películas comunes.

REFERENCIAS SELECTAS

Briston, J. H.: *Plastics Films*, Wiley, New York, 1974.
Chapman, C. B.: *Fibres*, Butterworths, London, 1974
Delmonte, J.: *Technology of Carbon and Graphite Fiber Composites*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1981
Economy, J.: *New and Specialty Fibers*, Wiley, New York, 1976.
Jones, H. R.: *Pollution Control in the Textile Industry*, Noyes, Park Ridge, N.J., 1973
Lowenstein, K. L.: *The Manufacturing Technology of Continuous Glass Fibers*, American Elsevier, New York, 1973.
Moncrieff, R. W.: *Man-made Fibres*, 6th ed., Wiley, New York, 1975.
Nass, L. I.: *Encyclopedia of PVC*, Marcel Dekker, New York, 1977
Oswin, C. R.: *Plastic Films and Packaging*, Wiley, New York, 1975.
Placek, C.: *Multicomponent Fibers*, Noyes, Park Ridge, N.J., 1971.
Robinson, J. S.: *Fiber-Forming Polymers*, Noyes, Park Ridge, N.J., 1980
Sweeting, O. J.: *The Science and Technology of Polymer Films*, Wiley, New York, 1968.

Capítulo 36

Industria del hule

El hule ha llegado a ser un material de tremenda importancia económica y estratégica. En Estados Unidos el consumo de hule por habitante es de aproximadamente 16.12 kg; en la India es de escasamente 0.22 kg. Las industrias de transporte, productos químicos, eléctrica y electrónica y el programa espacial son los principales consumidores de hule en Estados Unidos. Cuando el suministro de hule natural fue interrumpido debido a la invasión por Japón de las áreas productoras de hule a principios de la Segunda Guerra Mundial, Estados Unidos construyó una industria de hule sintético que ha continuado su expansión enormemente, de modo que actualmente el 88% del hule que se consume en Estados Unidos es de origen sintético. La industria del hule comprende la producción de monómeros o materias primas para hules sintéticos, los diferentes hules, la importación de hule natural, la producción de productos químicos derivados del hule, y finalmente la elaboración de artículos de hule.

HISTORIA. Colón encontró a los nativos de las Indias Occidentales jugando con pelotas de hule. Se han recuperado artículos de hule del pozo sagrado de los mayas en Chichén Itzá (Yucatán). El hule, como lo conocemos, es un producto de América que ha logrado su mayor crecimiento al ser trasplantado al lejano Oriente. Se obtuvieron materiales parecidos al hule cuando se hicieron esfuerzos para purificar y recuperar materiales como estireno, butadieno e isopreno que se producían durante la destilación destructiva del hule natural; esto dio lugar a los primeros intentos de producir hule sintético. Al comenzar la Segunda Guerra Mundial se produjeron calidades inferiores de hule a partir del dimetilbutadieno en Alemania y en Rusia. Las investigaciones extensivas que se realizaron de 1920 a 1930 llevaron al descubrimiento de la copolimerización en emulsión de butadieno y estireno, y de butadieno y acrilonitrilo.

A Goodyear se le acrédito el descubrimiento del curado, o vulcanización del hule con azufre en 1839; esto evitó la característica pegajosa natural del hule e hizo posible su comercialización. Desde entonces se ha encontrado que hay muchas sustancias que afectan la velocidad de esta reacción y que algunos materiales secundarios modifican o mejoran el compuesto, haciendo posible fabricar o dar forma a un artículo, que luego se fija en su forma final mediante la reacción de curado. El hecho histórico de mayor importacia fue la restricción de la importación de hule natural causado por la invasión japonesa de distintas áreas de Oriente en 1941. Esto estimuló tanto la investigación como la manufactura de diferentes hules sintéticos en los años siguientes.

ECONOMÍA. La tabla 36.1 muestra el consumo de h[illegible]

Tabla 36.1 Consumo total en Estados Unidos de hule natural y sintético (en miles de toneladas métricas)

Año	Natural	Sintético	Total
1960	756	1079	1835
1965	786	1540	2326
1970	759	1918	2677
1975	250	2706	2956
1979	436	3409	3845

FUENTE: *Statistical Abstract on the United States.* U.S. Dept. of Commerce, 1981.

constituye la mayor parte del mercado aun cuando no ha sustituido completamente al hule natural. Los precios del hule natural y del hule sintético han fluctuado a través de los años debido a las guerras, a la inflación, y a otras causas que no dependen de la naturaleza. En 1982, el precio de lista del hule sintético de mayor uso, SBR, por sus siglas en inglés, era de 1.26 dólares por kilogramo, comparado con 88 centavos de dólar por kilogramo en 1979. El precio del hule natural ha variado mucho, desde 45 centavos por kilogramo en 1945, a 1 dólar en 1952, y hasta 1.60 dólares en 1980. La tabla 36.2 muestra los costos del hule sintético en relación con el costo del petróleo durante un periodo de varios años. Aunque el costo del petróleo ha aumentado diez veces, el costo de los hules sintéticos sólo se ha incrementado por un factor de alrededor de 3.

HULE NATURAL

Se han propuesto como materias primas para la fabricación de hule el diente de león, el guayule, la varita dorada, la maclura y otras muchas plantas, pero ninguna ha probado ser tan buena como el árbol que produce látex, la *Hevea Brasiliensis*, originario de América del Sur, y la recolección de balatá y chicle de otras especies de árboles. El

Tabla 36.2 Costo de hule sintético en relación con el costo del petróleo

Año	Hule sintético	Petróleo crudo OPEP[a] dólares/m[3]
1967*	100	—
1973	102	0.32
1975	146	1.75
1976	156	1.87
1977	166	2.04
1978	170	2.04
1979	208	2.95
1980	252	4.89
1981	290	5.37

*1967 = 100.
FUENTE: *U.S. Industrial Outlook*, 1982.

hule natural se ha establecido en las plantaciones de Malaya, Indonesia, Liberia, y sus vecinos, debido probablemente a que no padecen las enfermedades causadas por insectos y monos que atacan al árbol en sus áreas nativas de América. Los árboles requieren aproximadamente siete años para llegar a producir frutos y después continúan produciendo durante cierto número de años. Durante la Segunda Guerra Mundial los rendimientos se incrementaron mediante la selección de mejores especies para llegar a producir aproximadamente 2 400 kg/ha-año. Ahora se obtienen rendimientos de 3 000 kg/ha-año de los tipos mejorados de árboles que se han sembrado. La recolección y el procesado del látex requiere considerable mano de obra y el cultivo es adaptable a las áreas densamente pobladas del lejano Oriente y África, pero no ha resultado atractivo en este hemisferio.

El látex se obtiene sangrando el árbol de manera que ello permita que el líquido se acumule en pequeñas tazas, que deben vaciarse con frecuencia para evitar la pudredumbre o la contaminación.

El látex se lleva a puntos de recolección en donde se cuela y se le añade un preservativo (NH_3). El hule se separa mediante un proceso conocido como coagulación, que ocurre cuando diferentes ácidos o sales se añaden y el hule se separa del líquido como una masa blanca, parecida a la masa del pan, y luego se muele y se le da forma de hojas para eliminar los contaminantes y permitir el secado. Un nuevo método es formar gránulos del látex coagulado cortando con cuchillas giratorias o con el esfuerzo cortante que se obtiene entre dos rodillos que giran a diferentes velocidades. Los gránulos se secan en secadores metálicos en horas, tiempo muy distinto a los días que requería el sistema de secado con aire o con humo de madera. Tanto las hojas como los gránulos se comprimen en pacas que pesan 33 kg. Se vende algo de hule natural como un látex concentrado después de la estabilización con amoniaco y centrifugación hasta una concentración de aproximadamente 60% de hule.

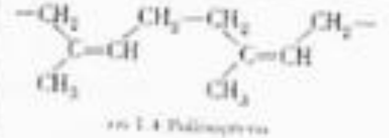
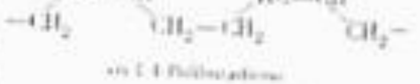
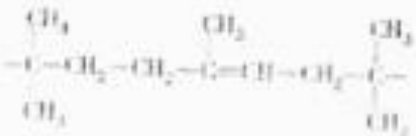
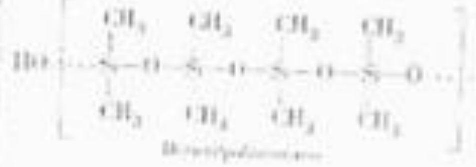
El hule tiene que suavizarse antes de que se pueda mezclar con los diferentes aditivos necesarios. Esto puede realizarse con un molino de dos rodillos que giran a diferentes velocidades, o en un mezclador en el cual un rotor de forma excéntrica empuja el hule contra las paredes del mezclador. Después de suavizado, los materiales necesarios para formar los compuestos, como el negro de humo (como carga), azufre o compuestos de azufre (para vulcanización), los aceleradores de vulcanización, antioxidantes protectores y aceite se mezclan en las mismas mezcladora o con rodillos. Sólo las fábricas más pequeñas utilizan las mezcladoras de rodillos. Las mezcladoras son muy grandes y solamente pueden manejar una cantidad pequeña de hule a la vez. Un mezclador común puede ser de dos pisos de alto, y sólo maneja un lote de alrededor de 250 kg.

Después de mezclado, al hule se le da forma del producto deseado mediante extrusión o volteo, y luego se vulcaniza. La vulcanización da lugar a un polímero termoestable de enlaces reticulares que no puede suavizarse o fundirse al volverlo a calentar hasta el pundo original de fusión. Es importante controlar cuidadosamiente el calor de vulcanización (140°C o más) para obtener propiedades óptimas en el producto final. Como la vulcanización es una reacción química, su velocidad aumenta con la temperatura y se debe tener cuidado de que no ocurra prematuramente.[1]

[1]Allen, *Natural Rubber and the Synthetics*, Wiley, New York, 1972.

El hule natural es *cis*-1,4-poliisopreno que, cuando se estira, sufre la cristalización de sus moléculas para producir una forma excelente de reforzamiento. Es requisito estructural tanto del hule natural como del sintético tener moléculas largas en forma de hebra. La propiedad característica de extensibilidad reversible resulta del arreglo al azar de las cadenas largas de polímero enroscadas. Cuando se estiran, las cadenas se distorsionan pero, como un resorte, vuelven al arreglo en que estaban al terminar el esfuerzo. El hule natural contiene de 6 a 8% de materiales que no tiene las propiedades del hule y poseen una resistencia formidable al calor. La tabla 36.3 muestra los monómeros y polímeros o copolímeros de diferentes hules.

Tabla 36.3 **Monómeros y polímeros o copolímeros de hules**

Monómero	Unidad polimérica o copolimérica	Hule
Isopreno, látex de Hevea		Natural, NR 5000 unidades isopreno
Isopreno		Poliisopreno Sintético, IR
Butadieno $CH_2=CHCH=CH_2$		
Estireno $CH_2=CH-C_6H_5$		
Butadieno-estireno	$-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_2-\underset{C_6H_5}{CH}-CH_2-CH=CH-CH_2-$	SBR (GR S)
Acrilonitrilo $CH_2=CHCN$		
Butadieno-acrilonitrilo	$-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_2-\underset{CN}{CH}-$	Nitrilo, NBR
Cloropreno $CH_2=CCl-CH=CH_2$	$-CH_2-\underset{Cl}{C}=CH-CH_2-$	Neopreno, CR
Isobutileno-isopreno		Butilo, IIR
Tetrasulfuro de sodio-dicloruro de etileno	$-CH_2-CH_2-\underset{S}{S}-\underset{S}{S}-$	Thiokol A
Dimetilsiloxano		Silicón R

HULE SINTÉTICO[2]

Los hules sintéticos se han clasificado en vulcanizables y no vulcanizables, y también por medio de la composición química de la cadena del polímero. La tabla 36.4 muestra las diferentes clases y tipos, con las abreviaturas aceptadas. El hule sintético de mayor uso es el SBR, como se ve en la tabla 36.5. Otros elastómeros empleados con frecuencia son polibutadieno, polietileno-propileno, hule butilo, neopreno, hule nitrilo y poliisopreno.

[2]Véase Perry, tabla 23-13, para las propiedades físicas de hules naturales y sintéticos.

Tabla 36.4 Clasificación de hules

Clase I. Elastómeros
A. Vulcanizable
1. Hules dieno
2. Hules nodieno

B. Elastómeros no vulcanizables y otros

Clase II. Plásticos duros
Clase III. Resinas de refuerzo
Clase IV. Vehículos para pintura

Además, los hules se clasifican, tomando en cuenta la composición química de la cadena polimérica, de la siguiente manera:

M Hules que tienen una cadena saturada del tipo polimetileno
N Hules que tienen nitrógeno en la cadena polimérica, pero sin oxígeno o fósforo
O Hules que tienen oxígeno en la cadena polimérica
R Hules que tienen una cadena con carbono no saturado; por ejemplo, hule natural y hule sintético derivado, cuando menos parcialmente, de diolefinas
Q Hules que tienen silicón y oxígeno en la cadena polimérica
T Hules que tienen azufre en la cadena polimérica
U Hules que tienen carbono, oxígeno y nitrógeno en la cadena polimérica
Z Hules que tienen fósforo y nitrógeno en la cadena polimérica

La clase R se define insertando el nombre del monómero o los monómeros de donde se obtuvo antes de la palabra "rubber" (hule) (excepto en el caso de hule natural). La letra que precede a la letra R significará la diolefina a partir de la cual se preparó el hule. Las letras que precedan a la letra diolefina significarán el comonómero o los comonómeros.

ABR Acrilato butadieno
BIIR Bromoisobuteno isopreno
BR Butadieno
CIIR Cloroisobuteno isopreno
CR Cloropreno
IIR Isobuteno isopreno
IR Isopreno, sintético
NBR Nitrilo butadieno
NCR Nitrilo cloropreno
NIR Nitrilo isopreno
NR Hule natural
PBR Vinil piridina butadieno
PSBR Vinil piridina estireno butadieno
SBR Estireno-butadieno
SCR Estireno-cloropreno
SIR Estireno isopreno

FUENTE: *ASTM Standards, Rubber and Rubber Products* D1418-81. (Reimpreso con autorización de ASTM de material protegido por derechos de autor.)

Tabla 36.5 Consumo de elastómeros sintéticos (en miles de toneladas métricas)

	1979	1980	1981	1982
SBR	1320	1010	996	1020
Butadieno	410	335	350	373
Etileno-propileno	155	118	138	155
Butilo	111	128	130	132
Neopreno	122	105	98	105
Nitrilo	76	63	68	75
Poliisopreno	74	63	50	55

*Estimado

FUENTE: *Chem. Eng. News* ...

PRODUCCIÓN DE MONÓMEROS. La producción de *butadieno* es de alrededor de 1.8 × 10^6 t por año.[2] La mayor parte se obtiene como un producto de la desintegración de petróleo con vapor para la fabricación de etileno. La deshidrogenación del butano

[2]t = 1000 kg.

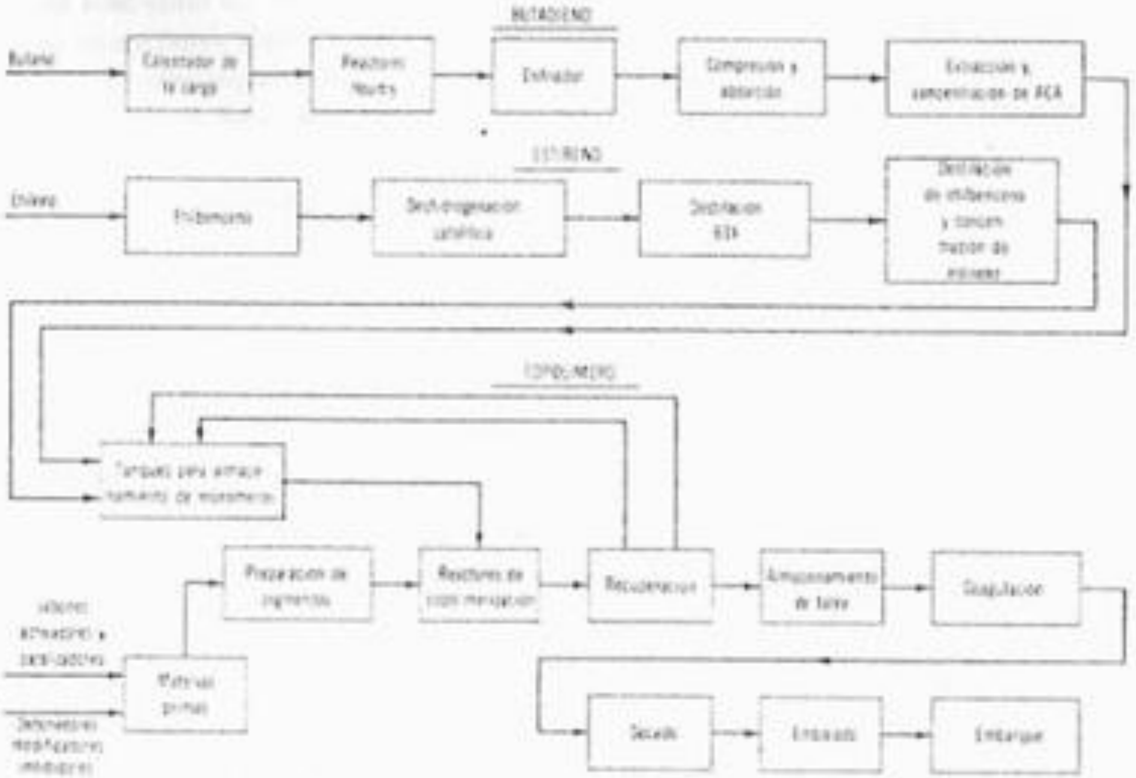


Fig. 36.1. Diagrama de flujo de la producción de SBR. (ACA = acetato cuproamónico.) (*General Tire and Rubber Co.*)

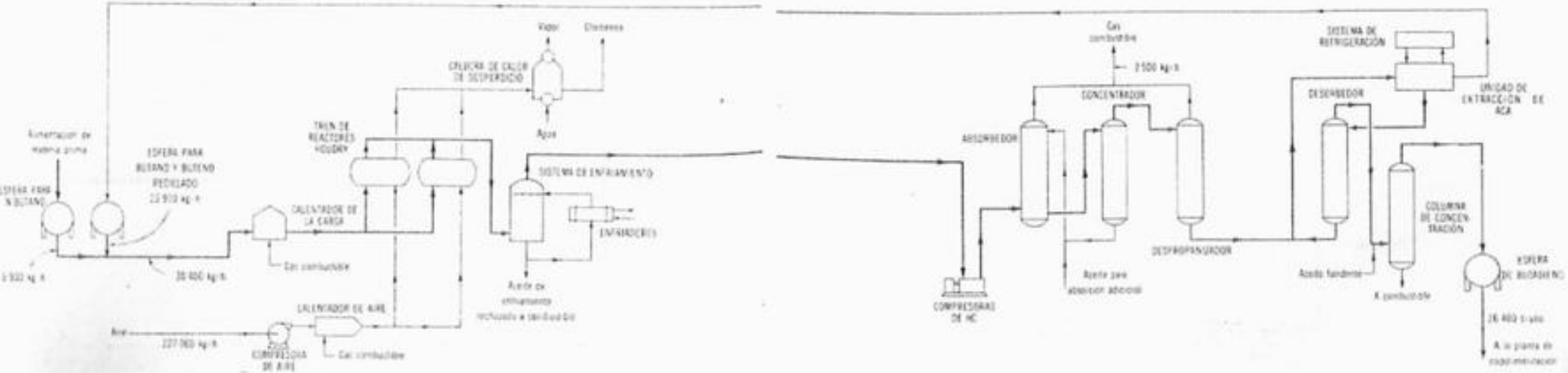


Fig. 36.2 Diagrama de flujo de la producción de 29 000 t/día de butadieno por el proceso Houdry para la obtención de butadieno por deshidrogenación de *n*-butano. El mismo proceso se puede emplear para la obtención de isopreno a partir de isopentano. (*Catalytic Construction Co.*)

es una ruta alterna que se utiliza cuando hay escasez de materias primas y puede ser una operación de uno o dos pasos. En el proceso de un paso, o proceso Houdry (Figs. 36.1 y 36.2), la materia prima es *n*-butano; se emplean óxidos de aluminio y cromo como catalizadores, y el rendimiento de 1,4-butadieno es de 57 a 63%. El butadieno no tiene la pureza suficiente para poder polimerizarse; por lo tanto se purifica por absorción con el producto de reacción con acetato cuproamónico. En el proceso de dos etapas primero se convierte el *n*-butano en *n*-buteno y después utilizando un catalizador de oxidación-deshidrogenación más aire comprimido o vapor, el *n*-buteno se convierte en 1,4-butieno.

El estireno es un monómero para hule pero se emplea principalmente en la producción de plásticos de poliestireno.[3] En 1981, la producción total de estireno en Estados Unidos fue de 3.04 × 10^6 t y se vendió a 66 centavos el kilogramo; 1.58 × 10^6 fueron utilizadas para producir poliestireno y 3 × 10^5 t en la producción de copolímero SBR. Las resinas ABS utilizaron el 9% de la producción total, las resinas poliéster el 6%, las resinas estireno-acrilonitrilo, 1%, y otros usos el 19%. La ruta predilecta para la producción[4] de estireño es con etilbenceno, que se obtiene alquilando benceno con etileno y deshidrogenando después para obtener estireno con un catalizador de cloruro de aluminio, ácido fosfórico sólido, o sílice-alumina (Figs. 36.1 y 36.3):

$$C_6H_6 + C_2H_4 \rightarrow C_6H_5CH=CH_2 + H_2$$

[3]Key Chemicals, *Chem. Eng. News* **60** (25) 17 (1982).

[4]Diagramas de flujo de estireno: *Hydrocarbon Process* **60** (11) 227 (1981).

El *acrilonitrilo*[5] se obtiene principalmente por el proceso Sohio que trata propileno con aire y amoniaco en un reactor catalítico de lecho fluidizado.

$$CH_3CH = CH_2 + NH_3 + \text{aire} \rightarrow CH_2 = CHCN$$

El efluente se lava en un absorbedor a contracorriente, y el acrilonitrilo se purifica por fraccionamiento. El rendimiento es de alrededor de 0.9 kg por kilogramo de propileno alimentado.

El *cloropreno*, monómero con el cual se produce el neopreno, se fabrica con acetileno y cloruro de hidrógeno. El acetileno se dimeriza para dar monovinil acetileno, que luego reacciona con cloruro de hidrógeno para formar cloropeno.

[5]*Hydrocarbon Process.* **60** (11) 125 (1981).

$$2CH\equiv CH \xrightarrow[\text{18 a 28°C}]{Cu_2Cl_2\ NH_4Cl\ \text{acuoso}} \underset{\text{Vinil acetileno}}{CH_2=CH-C\equiv CH} \xrightarrow{HCl} \underset{\text{Cloropreno}}{CH_2=CCl\cdot CH=CH_2}$$

El tiempo de contacto es de 10 a 15 segundos, la conversión es del 20% por pasado, y el rendimiento es de 60 a 65%.

El *isobutileno* se recupera de los ligeros de refinería mediante destilación. Es el monómero utilizado para la obtención de hule-butilo.

El *isopreno* se puede producir mediante la deshidrogenación de isopentano en la misma planta que se vio en el diagrama de flujo para butadieno en la figura 36.2. Sin embargo, la presencia de 1.3-pentadieno (para la cual hay muy poco mercado) requiere un paso de purificación muy costoso. El método Goodyear S-D produce isopreno a partir de propileno (reacciones A). Los costos de producción para este proceso son

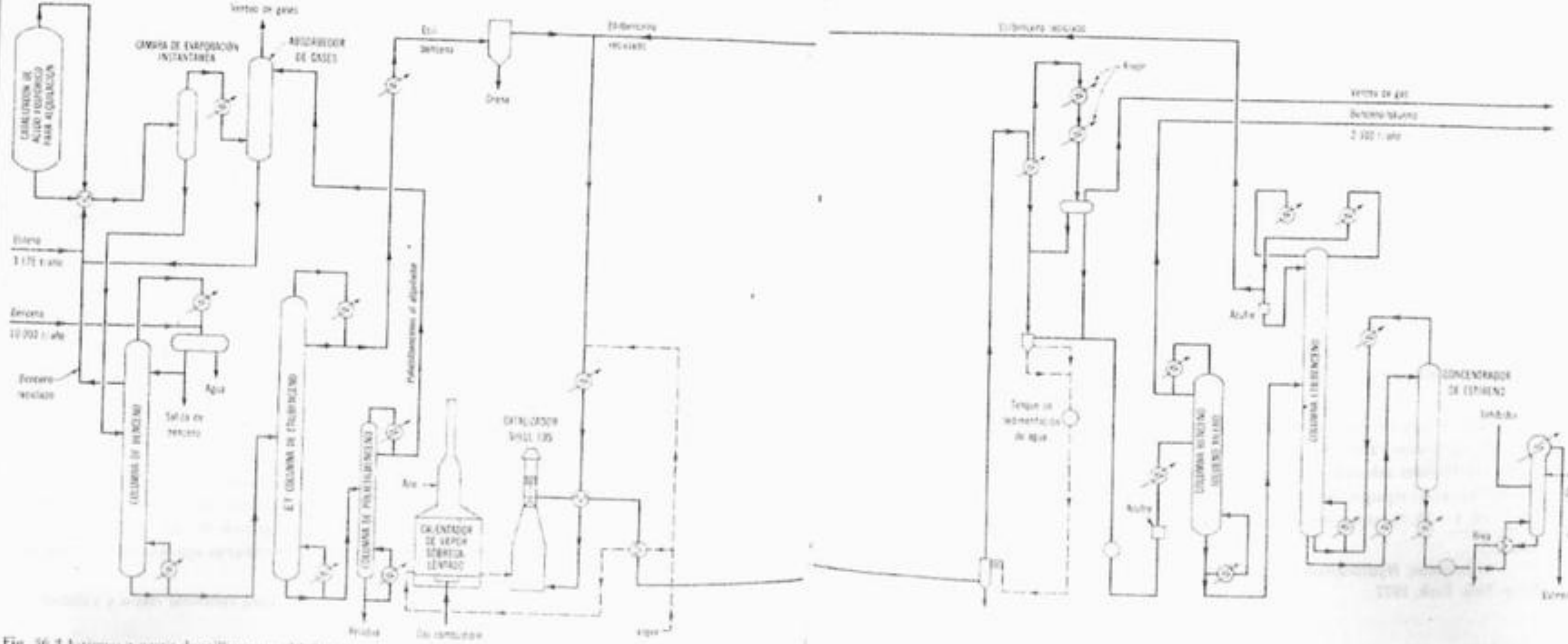
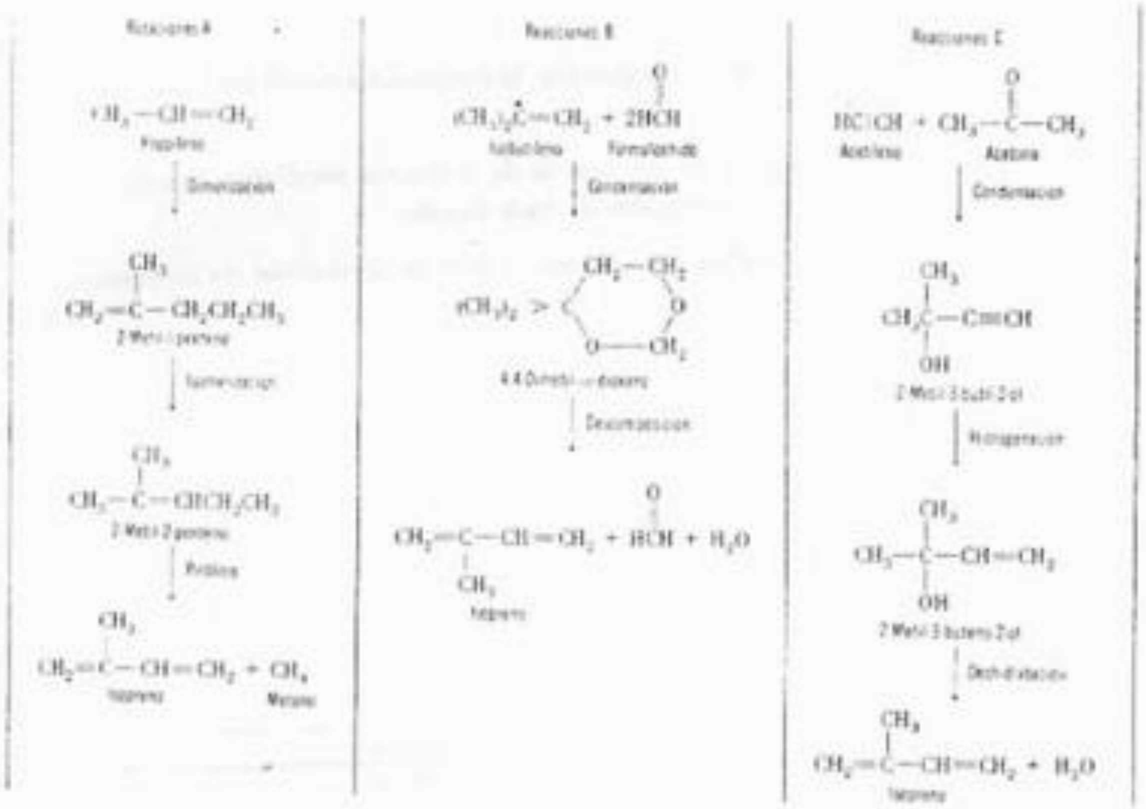


Fig. 36.3 Estireno a partir de etilbenceno, 9000 t (Petroleum)

potencialmente muy bajos, y la materia prima es barata y abundante.[6] El isopreno se puede producir con isobutileno y metanol (reacciones B), y el producto es de una pureza excepcional cuando se prepara por este método. Este proceso ha sido desarrollado por el Instituto Francais du Petrole. La producción de isopreno mediante las reacciones C fue desarrollado por los italianos (SNAM).



El etileno y el propileno se encuentran en los cortes ligeros de refinería o se pueden producir mediante la desintegración con vapor del propano o de fracciones más pesadas (Cap. 37). El bajo costo potencial de estos materiales como monómeros para obtener hule y los muy favorables resultados obtenidos, indican un futuro brillante para hules producidos con estos petroquímicos.

Polimerización de hule sintético

Los diferentes medios de producción de hules sintéticos tienen mucho en común. Los monómeros no son particularmente difíciles de manejar a presiones razonables, y se han desarrollado inhibidores adecuados para darles estabilidad de almacenamiento. Los diagramas de flujo en el equipo convencional simplificado para los SBR muy utilizados (Figs. 36.1, 36.4 y 36.5), son comunes y se pueden obtener varios tipos de hule

[6]Better Route to Isoprene, *Hydrocarbon Process.* 53 (7) 121 (1974); Saltman, *The Stereo Rubbers*, Wiley, New York, 1977.

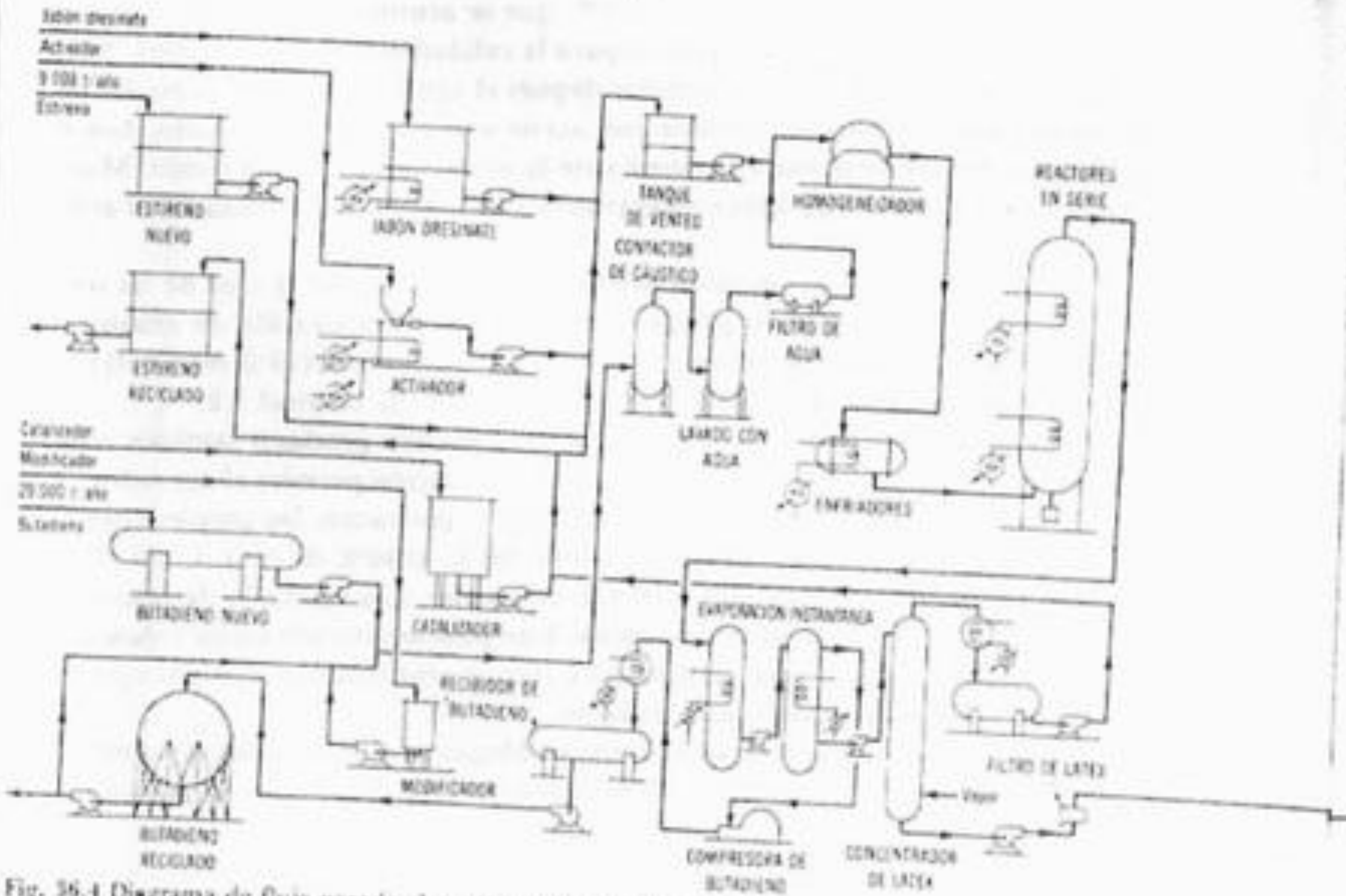
indistintamente en dicha planta. La disipación del calor de polimerización es generalmente el factor controlante. El ajuste de la velocidad de reacción para distribuir el calor generado a lo largo de un periodo razonable de tiempo, el empleo de refrigeración como la que suministran serpentines de amoniaco dentro de los reactores y la operación en medios diluidos, como emulsiones o soluciones, son necesarios para el control adecuado de las reacciones de polimerización (Fig. 36.5)

El control del peso molecular[7] y de la configuración molecular se han convertido en las consideraciones de calidad predominantes. (Véanse Copolímeros estereoespecíficos). La capacidad para controlar el peso molecular llevó al desarrollo de hules mejorados con aceite (Fig. 36.4), que ha tenido efectos a muy largo plazo en la industria. A finales de 1950, la General Tire & Rubber Co. solicitó una patente e hizo público el proceso para a adición de aceites de petróleo a hule de alto peso molecular. Esto no sólo hace procesable a los hules extremadamente duros de alto peso molecular, sino que permite retener la calidad inherente al material duro y también mejora la calidad. Cantidades de aceite de hasta 50/100 partes de hule son de uso general y aproximadamente el 70% del SBR producido en Estados Unidos se mejora con aceite, y se utiliza en la mayor parte en pisos para neumáticos. Aplicado desde el principio con buen éxito al SBR, el proceso ha logrado gran importancia conforme se van descubriendo maneras de añadir aceite a los nuevos polímeros estereorregulares.

RECUPERACIÓN DE MONÓMERO. La calidad del hule y la velocidad de reacción disminuyen conforme tiene lugar la polimerización, y se acostumbra detener la reacción antes de la completa conversión en hule. La recuperación de los monómeros que no reaccionaron y su purificación es un paso esencial en la producción económica de hule sintético (Fig. 36.4). Se utilizan métodos de recuperación por arrastre de vapor de látices acuosos o por destilación de sistemas en disolventes. En algunos casos, la recuperación del monómero se puede lograr durante el paso de secado en un extrusor-secador desvolatizador, como se muestra en la figura 36.6. El agua o el disolvente se eliminan mediante una combinación de compresión mecánica y aplicación de vacío. El espacio, el mantenimiento y los requerimientos de mano de obra de dichos secadores son menores que los de los secadores convencionales de planchado en pasos múltiples, por lo que esta unidad ha sido instalada en varias plantas nuevas de hule.

COAGULACIÓN Y SECADO. El proceso final consiste generalmente en precipitar el hule de una emulsión de látex o de una solución en disolventes en forma de migajas; luego se seca y se comprime para formar pacas (Fig. 36.6). Los látices ordinarios se pueden coagular fácilmente por la adición de cloruro de sodio y ácido sulfúrico diluido, alumbre, o casi cualquier combinación de un electrólito con un ácido diluido. Los hules que resultan de la polimerización en solución se pueden precipitar en forma de migajas anadiendo la solución a un tanque de agua caliente con agitación violenta, con o sin la adición de agentes humectantes, para controlar el tamaño de las migajas y evitar su reaglomeración. Las migajas coaguladas se separan del suero y se lavan en mallas vibratorias o en filtros rotativos y se secan a temperaturas apropiadas. El hule es

[7]DPM, o distribución de peso molecular; se necesitan para controlar costos y calidad.



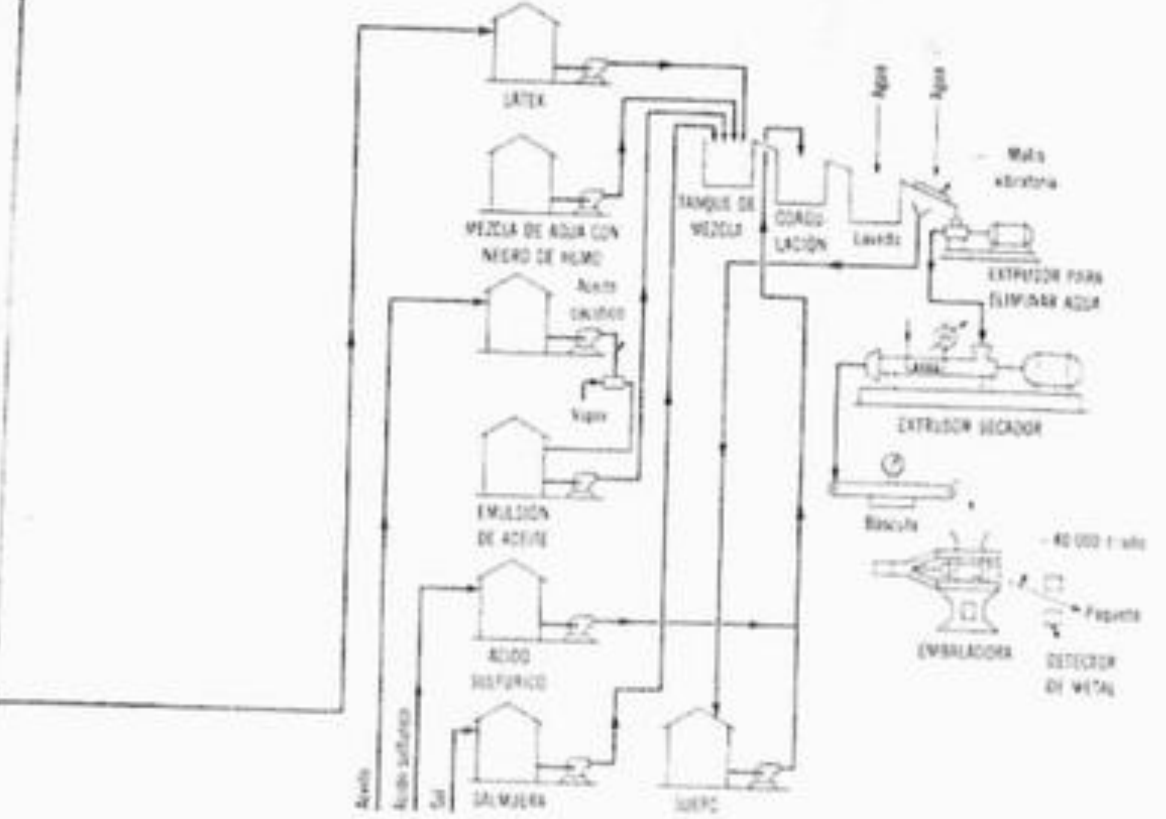


Fig. 36.4 Diagrama de flujo para la obtención de SBR (y otros copolímeros).

un material difícil de secar y se debe tener cuidado de no sobrecalentarlo o de causar su deterioro de alguna otra manera. Los tiempos de secado en los secadores convencionales de planchado con aire caliente pueden ser hasta de varias horas.

EMPAQUE. El empaque de los hules sintéticos es importante, ya que una protección inadecuada da lugar a problemas de adherencia al empaque y contaminación, que son difíciles de resolver debido a la tendencia de algunos hules a fluir y no retener su forma. La mayor parte del hule se envuelve ahora en una película de polietileno en pacas de 34 kg de dimensiones razonablemente estandarizadas. En la mayor parte de los casos es posible alimentar la paca con su envoltura de polietileno al molino de hule o al mezclador interno, debido a que el polietileno se funde a una temperatura menor que las temperaturas usuales de procesado de hule.[4]

COPOLÍMEROS DE BUTADIENO-ESTIRENO.[5] Los copolímeros de estireno y butadieno que contienen más del 50% de butadieno se conocen como SBR. La relación de monó-

[4]Rubber Handling: Crumb to Bale, *Hydrocarbon Process.* 53 (5) 79 (1974).
[5]ECT, 3d ed., vol. 8, 1979, p. 608; Saltman, op cit.

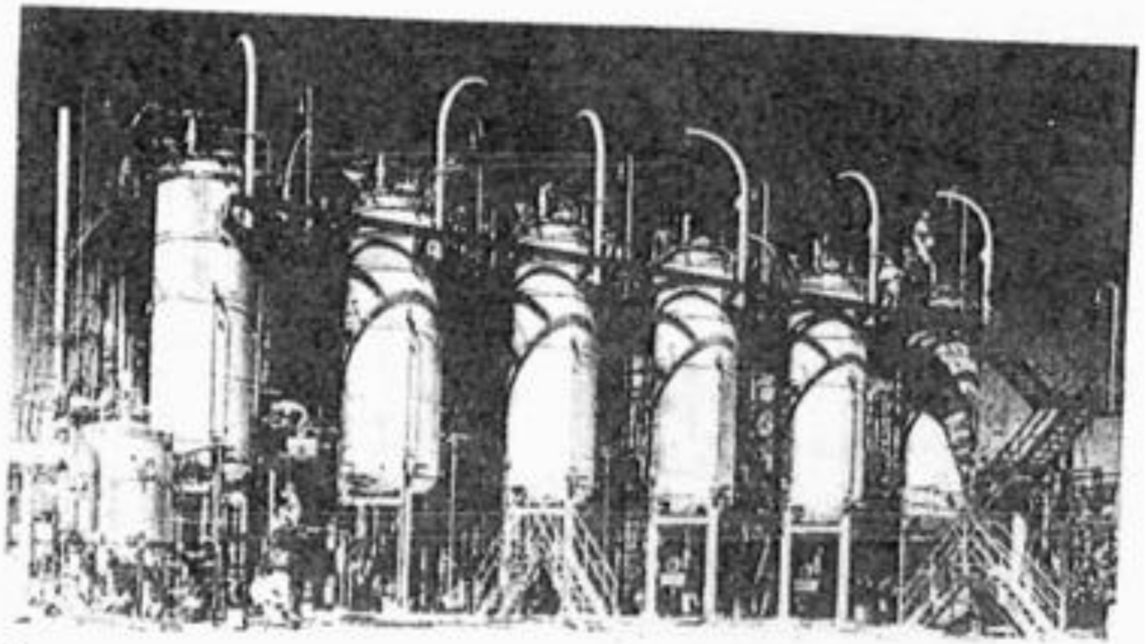


Fig. 36.5. Reactores para hule sintético operados en serie para producir SBR...

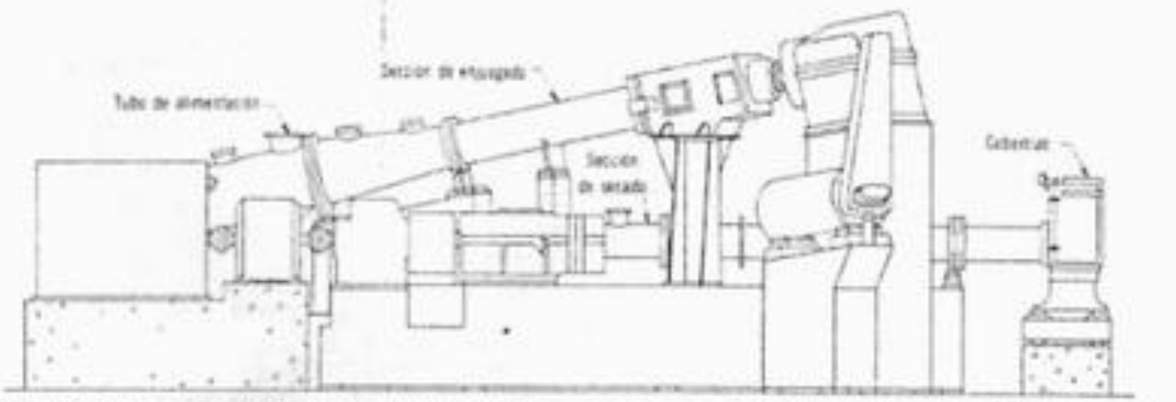


Fig. 36.6. Secador o eliminador de agua del hule con dos gusanos. Entra un lodo de más del 50% de sólidos con 1 a 2% de hidrocarburos eliminándose los volátiles y secando hasta menos de 0.3% de volátiles. Las producciones son hasta de 2300 kg/h con alimentación continua, empleando 485 KJ y 515 MJ/h de calentamiento en la chaqueta. Los elastómeros que se manejan usualmente en este equipo son hule butilo, *cis*-polibutadieno, y *cis*-poliisopreno. (*Welding Engineers*.)

meros que se utiliza normalmente es de 70 a 75 partes de butadieno por cada 30 a 25 partes de estireno. Cuando el contenido de estireno se incrementa a más del 50%, el producto se hace cada vez más plástico y se utiliza en pinturas de emulsión de látex. Una fórmula común para el SBR se encuentra en la tabla 36.6. La polimerización se efectúa en una emulsión a temperatura de alrededor de 5°C y requiere 8 a 12 horas. Muchas veces se utiliza una serie de reactores, como los que se ven en la figura 36.5. El calor de polimerización es de aproximadamente 1 280 KJ/kg de hule producido y se elimina por medio de serpentines internos como amoniaco. El peso molecular del polímero se controla mediante el empleo de un modificador, como un mercaptano C_{12} terciario, que regula el crecimiento de la cadena. La reacción se suspende al 65-75% de la reacción total ya que una conversión mayor da lugar a polímeros con propiedades inferiores debidos a enlaces reticulares y ramificaciones. Se añade nitrito de sodio y dimetilditiocarbamato de sodio para detener la reacción. El butadieno que no reaccionó se elimina en un evaporador de tipo instantáneo, y el estireno se recupera mediante arrastre con vapor.

Tabla 36.6 Fórmula usual para la obtención de SBR en emulsión fría

	Partes en peso	Función
Butadieno	72	Monómero
Estireno	28	Monómero
d-Isopropil hidroperóxido de benceno	0.08	Catalizador
Sulfato ferroso	0.14	Activador
ter-Dodecil mercaptano	0.2	Modificador
Pirofosfato de potasio	0.18	Amortiguador
Jabón de resina ácida	4.0	Emulsificante
Agua	180	

FUENTE: Allen, *Natural Rubber and the Synthetics*, Wiley, New York, 1972.

La emulsión es en realidad un látex[10], que se acumula en tanques y se combina para dar las especificaciones adecuadas para la calidad de hule que se desea. Se coagula y se lava perfectamente para eliminar depués el agua antes de la operación de secado. Gran parte del SBR se combina con aceite antes de ser vulcanizado. Los efectos suavizantes del aceite se moderan mediante la adición de negro de humo. Mucho del SBR se vende en forma de lotes concentrados a los cuales ya se les añadió el aceite y el negro de humo.

La polimerización en emulsión produce una distribución al azar de las unidades de polímero. Un SBR común producido mediante polimerización en emulsión contiene el 23% de unidades de estireno, y las unidades butadieno (77% del total) tienen la configuración del 65% de *trans*-1,4,18% *cis*-1,4, y 17% de vinil 1,2.

Los copolímeros de estireno y butadieno se pueden producir también mediante polimerización en solución. La polimerización en solución permite al operador controlar la estereoestructura del polímero resultante y, por tanto, las propiedades físicas. Una solución común de polímero SB contiene del 35 al 40% de *cis*-1,4, del 50 al 55% de *trans*-1,4, y 10% de unidades vinil-1,2-butadieno. Las unidades de estireno están distribuidas al azar a lo largo de la cadena. Este polímero tienen mejor resistencia a la abrasión y a la fatiga, mayor elasticidad y menor acumulación de calor que el SBR producido por polimerización en emulsión.

Los polímeros de estireno y butadieno en bloque se pueden producir también mediante condiciones especiales de polimerización (Cap. 34). Estos polímeros son termoplásticos y no requieren vulcanización para ser utilizados.

El hule SBR no se cristaliza cuando se estira, como lo hace el hule natural, y por tanto es muy débil a menos que se combine con negro de humo o algunos otros materiales; pero aún así es menos fuerte que el hule natural. Sus propiedades de vulcanización son buenas y las características de envejecimiento son satisfactorias. Más del 70% del SBR que se produce se utiliza para hule de neumáticos de sus estrías, 15% para artículos mecánicos y alrededor del 10% se vende como látex.

HULES DE NITRILO (NBR). Los copolímeros de butadieno y acrilonitrilo se preparan de forma similar al SBR mediante polimerización en emulsión. En contenido de acrilonitrilo del copolímero se puede variar del 20 al 50% dependiendo de las propiedades que se desean. Al aumentar el contenido de nitrilo aumenta la resistencia a los hidrocarburos, disolventes, abrasión y permeabilidad por gases. La disminución de la cantidad de nitrilo aumenta las propiedades a baja temperatura y la elasticidad. Los NBR son resistentes a los aceites, disolventes, agua, sales, compuestos alifáticos, jabones, y a la mayor parte de los alimentos. Son útiles para servicio continuo hasta los 120°C en el aire y cuando están sumergidos en aceite hasta 150°C.

NEOPRENO. El policloropreno fue desarrollado por DuPont y se comercializó en 1932, primero bajo el nombre DuPrene, y posteriormente como Neopreno. Se prepara mediante polimerización en emulsión de cloropreno puro a más o menos 38°C en presencia de azufre. Es resistente a la oxidación, aceite, calor, y a la flama y tiene usos especiales, especialmente en piezas para automóviles, adhesivos, selladores y recubri-

[10]Suspensión de partículas de hule de 40 a 200 nm.

mientos. Es más costoso que el hule natural y por tanto solamente se utiliza cuando se necesitan sus propiedades especiales.

THIOKOL. El thiokol, un tipo de hule de polisulfuro, fue desarrollado en Estados Unidos a principios de la década de 1920 y fue el primer hule sintético comercial que se produjo en ese país. Los thiokoles se preparan mediante polimerización por condensación de un polisulfuro alcalino con un dihaluro orgánico adecuado.

$$nClCH_2CH_2OCH_2OCH_2CH_2Cl + nNa_2S_2 \longrightarrow (-CH_2CH_2OCH_2OCH_2CH_2SS-)_n + 2nNaCl$$

Hay varios polisulfuros de sodio que se pueden hacer reaccionar con dihaluros orgánicos para obtener hules especiales con propiedades diferentes, y son muy útiles como forros de tanques de petróleo, para masillas de construcción e impermeabilización, cementos y selladores, y recientemente como aglutinantes para combustibles de cohetes, recubrimientos resistentes a la abrasión y otros artículos que requieren facilidad de aplicación y buena resistencia a la intemperie.

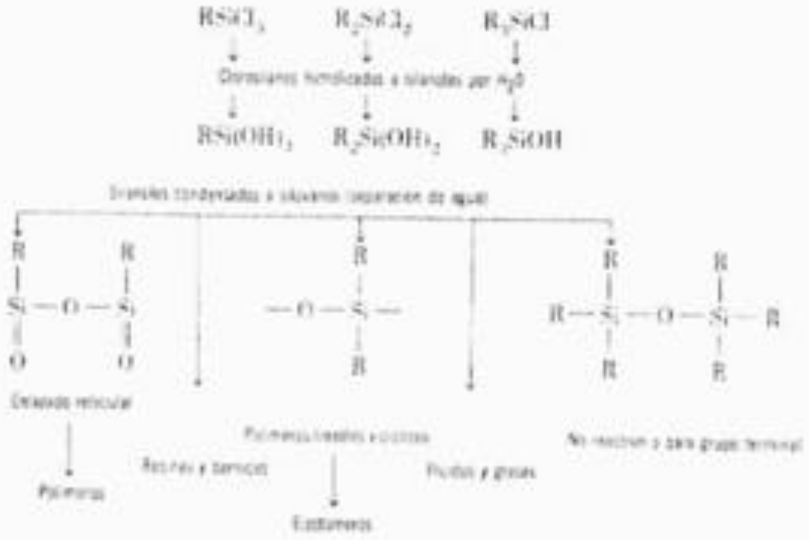
HULES DE SILICONA. Los hules de silicona son polímeros de mezclas de sustancias inorgánicas y orgánicas que se producen mediante la polimerización de varios silanos y siloxanos. Aunque son costosos, su resistencia sobresaliente al calor los hace muy útiles para aplicaciones en altas temperaturas. La cadena está basada en átomos alternantes de silicio y oxígeno, sin ningún carbono. Los silicones y sus derivados son notables debido a la variedad y originalidad de sus propiedades, como la solubilidad en disolventes orgánicos, insolubilidad en agua y alcoholes, estabilidad al calor (-62 a 200°C), la resistencia a los productos químicos, sus altas propiedades dieléctricas, su relativamente poca inflamabilidad, su baja viscosidad a altos contenidos de resina, el poco cambio de viscosidad con la temperatura, y porque no son tóxicos. Debido a estas propiedades, las siliconas son útiles en fluidos hidraúlicos y de transmisión de calor, lubricantes y grasas, compuestos selladores para aplicaciones eléctricas, resinas de laminación y barnices y esmaltes resistentes a altas temperaturas, hules de silicón, repelentes al agua, ceras y pulidores. El mayor consumo de hules de silicona es en la industria aeroespacial, que los utiliza en equipo de deshielo, empaques, escudos resistentes al desgaste y otras aplicaciones que demandan resistencia a la temperatura.

Las siliconas[11] se pueden preparar por la reacción de Grignard o, más económicamente, mediante la alquidación con un haluro orgánico, generalmente CH^3Cl (o C_6H_5Cl o mezclas de éstos), y una aleación de cobre con silicio, de acuerdo con la reacción siguiente:

$$Si(10\%\ Cu) + nCH_3Cl \longrightarrow (CH_3)_nSiCl_{4-n}$$

[11]Rochow, *An Introduction to the Chemistry of the Silicones*, 2d ed., Wiley, New York, 1956; *General Electric Materials Technology*, spring 1980; Schiefer and Pope, Use of Silicones in Process Plants, *Chem. Eng.* ...

Los principales productos son los clorosilanos siguientes: $(CH_3)_2SiCl_2$, $(CH_3)_3SiCl$, CH_3SiCl_3. La longitud de la cadena de los polímeros varía mediante el porcentaje de R_3SiCl, que proporciona los grupos terminales. Los polímeros de cadena más baja son aceites; los polímeros más altos son sólidos. El silicio o el cobre pueden absorber cualquier exceso de cloro. Las reacciones de silanoles, siloxanos y polímeros se puede expresar de la siguiente manera:



La fabricación de productos de silicona para elastómeros en 1978 fue de 27 × 10[6] kg con un valor aproximado de 210 millones de dólares.

HULE BUTILO. El copolímero de isobutileno con alrededor de 2% de isopreno se conoce como hule butilo. El isopreno le da suficiente insaturación a la molécula para que se pueda curar o vulcanizar. La polimerización se lleva a cabo en un lodo de monómeros en cloruro de metilo utilizando un catalizador de cloruro de aluminio a una temperatura de -100 a -90°C. La reacción es muy rápida y produce más de 2 000 uniones de monómero.[12] El hule se precipita mediante la adición de agua y se separa en forma de migajas. El hule de butilo tiene muy baja permeabilidad a los gases, y por ello su principal uso es en cámaras y recubrimientos para neumáticos sin cámara. El hule butilo es también inerte a la oxidación y por tanto útil como protección contra la intemperie. Una variante, el hule de butilo halogenado, tiene aún mayor resistencia a la intemperie, y es más compatible con otros hules; se utiliza en neumáticos sin cámara.

HULE URETANO. La reacción de ciertos diisocianatos orgánicos con poliglicoles da productos parecidos al hule conocidos como poliuretanos.[13] Estos compuestos son hules especiales con propiedades sobresalientes debido a que poseen alta resistencia a la abrasión y son útiles a altas temperaturas y con altas concentraciones de disolventes y

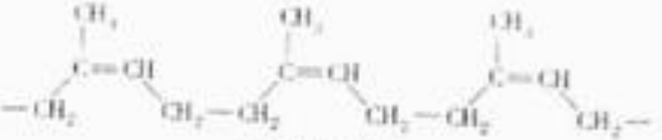
[12]ECT, 3d ed., vol. 8, 1979, p. 470.

[13]Frisch and Reegan, *Advances in Urethane Science and Technology*, Technomic, Westport, Conn., vols. 1–7, 1971–1979; *Urethane Chemistry and Applications*, ACS, Columbus ...

oxígeno u ozono. Una utilización principal para este tipo de hule es en la producción de espumas flexibles y fibras elásticas, que resultan cuando se mezcla un diisocianato con un poliéster que contenga grupos libres de hidroxilo y carboxilo. La reacción es extremadamente rápida, con desprendimiento de gases que sirven para expander la masa y produce espumas duras o suaves, dependiendo de los reactivos y de las condiciones empleadas. Estos materiales han encontrado empleo creciente en tapicería, colchones, aislamiento, amortiguación de la vibración y otros campos de aplicación antes restringidos al hule espuma. La resistencia a la tensión y a la abrasión de los poliuretanos es extraordinaria cuando se compara con los elastómeros de hidrocarburo. Tanto las espumas rígidas como las flexibles han encontrado dificultades en algunas aplicaciones debido a su inflamabilidad. El desarrollo del spandex (Cap. 35), hilo elástico de poliuretano ha revolucionado el campo de la corsetería debido al alto poder de retención de los hilos de diámetro muy pequeño.

HYPALON. El hule llamado hypalon resulta de la reacción catalizada de radicales libres de cloro y SO_2 con polietileno, transformando al polietileno termoplástico en un elastómero vulcanizable. El hypalon es extremadamente resistente al ataque de ozono, a la intemperie y al calor, y tiene una excelente resistencia a los productos químicos.

HULE ESTEREOESPECÍFICO-POLIISOPRENO Y POLIBUTADIENO. El descubrimiento de que catalizadores del tipo Ziegler-Natta (litio alquídico) podrían catalizar la polimerización de isopreno o butadieno para producir principalmente la estructura *cis* hizo posible que casi se igualara el hule natural en forma sintética. El poliisopreno (IR) es



y es esencialmente idéntico al hule natural y tiene la ventaja de ser de mejor color, más uniforme en calidad, menor olor, más fácil de procesar y mezclar, más posibilidad de ser extruido y calandreado, excelente flujo en los moldes y un peso molecular controlado. Por otra parte, el hule natural tiene mejor resistencia al desgarre, pegajosidad y resistencia a la tensión. El IR se produce comercialmente y se emplea junto con el hule natural o se sustituye con él. (Fig. 36.7).

El menor costo y la disponibilidad del butadieno en relación al isopreno han propiciado que el polibutadieno se produzca en mayores cantidades que el poliisopreno (Tabla 36.5). Ocupa el tercer lugar en el consumo de hules después del SBR y el NR. El polibutadieno (BR) estereorregular se puede producir en plantas modificadas de SBR. El catalizador que se emplee determina la configuración del polímero.[14] Si se utiliza un catalizador tipo Ziegler (compuesto orgánico de aluminio más compuesto de titanio, cobalto o níquel) se pueden producir polímeros con hasta el 90% de la forma *cis*. Por otro lado, los catalizadores aniónicos, como el butilo de litio, producen polímeros con contenidos de cantidades iguales de las formas *cis* y *trans*, mientras que los

[14]ECT, 3d ed., vol. 8, 1979, p. 546.

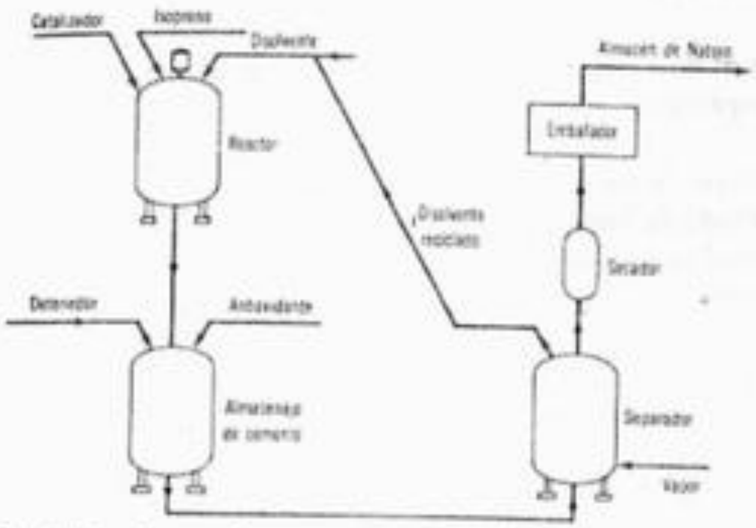


Fig. 36.7. Proceso Natsyn para producir hule natural sintético (poliisopremo sintético) (*Goodyear Tire and Rubber Co.*)

complejos de cloruro de vanadio o de renio y níquel proporcionan casi exclusivamente la forma *trans*. El otro tipo de polímero que se obtiene del 1,4-butadieno es el vinil- o 1,2-poli-butadieno. Éstos se pueden producir con buenos rendimientos utilizando un compuesto de vanadio libre de halógenos con un alquilo de aluminio como cocatalizador.

Los 1,4-polibutadienos de alto contenido *cis* son suaves, fácilmente solubles, tiene poca histéresis y muy buena resistencia a la abrasión. Los 1,4-polímeros con alto contenido *trans* son rígidos, cristalinos, y tiene poca solubilidad; se pueden utilizar para sustituir a la gutapercha para las cubiertas de pelotas para golf. Los hules de polibutadieno más utilizados se producen mediante catalización con alquilatos de litio y contienen cantidades medias del isómero *cis*. El polibutadieno se utiliza para combinar con y reemplazar parcialmente tanto al NR como al SBR en los neumáticos. Los neumáticos comunes contienen 25% de polibutadieno y en ello se consume el 85% de la producción de butadieno.

POLÍMEROS DE ETILENPROPILENO Y TERPOLÍMEROS.[15] Los copolímeros de etileno y propileno (EPM), se obtienen mediante polimerización en solución empleando un catalizador de tipo Ziegler; son elastómeros que no contienen ninguna doble ligadura, por lo que no pueden ser vulcanizados, pero tampoco son atacados por el oxígeno ni el ozono. Las reactividades del etileno y el propileno son bastantes diferentes, y por ello la composición del monómero difiere de la del copolímero que se forma. Esto ofrece dificultades para la preparación de un polímero uniforme y requiere que la composición del monómero se mantenga constante durante el curso de la polimerización. El EPR se puede vulcanizar mediante calentamiento por un peróxido que causa el enlace reticular de las cadenas al unir los átomos de carbono directamente entre sí, en vez de

[15]Walker (ed.), *Handbook of Thermoplastic Elastomers*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1979; Saltman, op. cit.; Allen, op. cit.

hacerlo a través de un enlace de azufre, como sucede en el procedimiento usual. Estos hules se pueden emplear sin vulcanización para muchas aplicaciones.

Para facilitar la vulcanización, se han preparado terpolímeros de etileno-propileno y un dieno (EPDM). Se emplean solamente cantidades muy pequeñas del dieno, que debe tener cuando menos una doble ligadura que sea capaz de polimerizar con etileno y propileno y uno que se puede utilizar para la vulcanización. Es también deseable que la segunda doble ligadura no esté en la cadena principal del polímero terminado. Los compuestos con doble ligadura conjugada no son adecuados. Compuestos como 1,4-hexadieno y el diciclopentadieno son de empleo común.

Los polímeros EPDM son excepcionalmente resistentes al calor, oxígeno y ozono, y se utilizan mucho como materiales para techos en donde están reemplazando el asfalto caliente. También se emplean como aislantes de alambres y cables en competencia con el neopreno.[16]

COMPUESTOS DEL HULE

Normalente no se utiliza el hule puro (natural o sintético). Las propiedades deseables de plasticidad, resistencia, dureza o suavidad, resistencia a la abrasión, impermeabilidad y otras muchas combinaciones posibles se logran mediante el arte de mezclar hule.[17] Un compuesto usual de hule se muestra en la tabla 36.7. En 1980, la producción de sustancias químicas para procesar hule fue de 132 000 t. Las ventas fueron de 88 000 t con un valor de 296 millones de dólares.[18]

Estos productos químicos se dividen en grupos de acuerdo con sus usos (Tabla 36.8).

Los agentes *vulcanizantes* suelen ser compuestos de azufre que reaccionan con el polímero para producir materiales con enlaces reticulares en los cuales los encadenamientos son $-C-S_x-C-$. Los enlaces reticulares pueden ser mono, di, o polisulfídicos. El tipo de enlace se determina mediante la concentración del azufre, aceleradores y retardadores, así como con la temperatura. Casi todas las condiciones necesarias para producir un producto determinado son empíricas, pero ya hay algunos avances en la tecnología que nos están permitiendo tener una base científica de las condiciones de vulcanización.

Los *aceleradores* reducen el tiempo necesario para la vulcanización del hule de varias horas a unos cuantos minutos. Además, se requiere menos azufre y se obtiene un producto más uniforme. El mecanismo de acción de los aceleradores no está bien entendido aún, a pesar de la mucha investigación realizada, pero se presume que incluye la formación de una forma activa de azufre, que establece un "puente de azufre" en los sitios reactivos dentro de la molécula del hule, encadenando las moléculas grandes en una estructura reticular apretada. La mayor parte de los aceleradores contienen nitrógeno y azufre. Dos terceras partes de todos los aceleradores que se fabrican consisten en mercaptobenzotiazol (MBT) y sus derivados. El proceso comercial para la manufactura de MBT incluye la reacción de anilina, sulfuro de carbono y azufre a una temperatura cercana a 250°C y con una presión de cuando menos 3.1 MPa. El producto crudo se disuelve en cáustico, se eliminan los insolubles, y la solución resultante se utiliza para la fabricación de varios aceleradores, incluyendo MBT refinado, benzotiazil disulfuro (MBTS), la sal de zinc de MBT y el *N*-ciclohexibenzotiazol sulfanamida.

Los *antioxidantes* protegen a los artículos de hule contra el ataque del oxígeno y ozono que se encuentran en la atmósfera. Se clasifican como antioxidantes, antiozonantes, o agentes que aumentan la resistencia a la flexión. Funcionan mediante la combinación con las reacciones de los radicales libres en la cadena que interrumpen, y así evitan que haya mayor degradación de la cadena. Los antioxidantes son generalmente del tipo amina o fenólico. Las aminas son agentes protectores excelentes y se utilizan ampliamente para neumáticos y otros artículos de color oscuro donde no constituye un problema la decoloración o el manchado. Ejemplos de antioxidantes amínicos son l...

[16] EPDM Finds a Home as a Roofing Material, *Chem. Week* **128** (17) 13 (1981); Uniroyal Copolymer Challenges Neoprene, *Chem. Eng. News* **60** (35) 5 (1982).

[17] *Additives for Rubber and Plastic*, Chemical Marketing Research Association, 1977; Coran, The Art of Sulfur Vulcanization, *CHEMTECH* **13** (2) 106 (1983).

[18] *Synthetic Organic Chemicals, 1980, U.S. Production and Sales*, U.S. International Trade Commission, 1981.

Tabla 36.7 Compuesto común de hule

Ingrediente	Partes	Ingrediente	Partes
Hule	100.0	Carga o pigmento de relleno	50.0
Azufre	2.0	Recuperado, suavizantes, extendedores, colores, agentes infladores, antioxidantes, odorizantes, etc.	Según se necesite
Óxido de zinc	5.0		
Ácido esteárico	3.0		
Acelerador	1.5		

Tabla 36.8 Productos químicos para procesar hule

Tipo de agente	Compuesto químico
Vulcanización o curado	Azufre, monocloruro de azufre, selenio, teluro, bisulfuro de tioramo, polisulfuros poliméricos, *p*-quinona dioxima
Aceleradores	2-Mercaptobenzotiazol, benzotiozolil disulfuro, dietilditiocarbamato de zinc, mono y bisulfuros de tetrametilo, 1,3-difenilguanidina Óxidos de magnesio y zinc, litargirio de ácido esteárico, aminas, jabones amínicos
Retardadores	Ácidos salicílicos y benzoicos, anhídrido ftálico
Antioxidantes	*N*-Fenil-2-naftilamina, alquilatos de difenilamina, condensado de acetona-difenilamina
Antiozonantes	Derivados de *p*-fenilendiamina
Carga	Negro de humo, arcillas, sílice, óxido de zinc, carbonato de calcio
Suavizantes y extendedores	Aceites de petróleo, alquitranes y resinas de pino, fracciones de alquitrán de hulla
Inflado	Bicarbonato de sodio o de amonio, diazoaminobenceno, dinitrosopentametilenotetraamina, fluorocarburos, azodecarbonamida, nitrosotereftalamida
Plastificantes químicos	2-Naftalenotiol, bis(o-benzaminofenil)bisulfuro, mezcla de xilenotioles
Catalizadores plastificantes	Mercaptanos aromáticos (tiofenoles)

complejos de la reacción de las aminas aromáticas con aldehídos o cetonas. En el caso de artículos de color claro, los fenoles alquilados y sus derivados se utilizan para dar una moderada protección antioxidante con un mínimo de decoloración.

Los plastificantes catalíticos (*peptizers*) sirven para reducir la viscosidad del hule y facilitar su procesado. Cuando se combinan con el hule, causan la rotura de las cadenas al reducir el peso molecular. Los plastificantes catalíficos son útiles tanto para recuperar hule vulcanizado como para suavizar los crudos de alto peso molecular.

Se pueden añadir grandes cantidades de *materias de carga* (inertes) al hule. Algunos sólo sirven para endurecer o para diluir la mezcla. Otros ejercen una profunda influencia llamada reforzamiento, que es de naturaleza físico-química. Casi cualquier sólido finamente dividido se puede añadir al hule (arcillas, carbonato de calcio, carbón desmenuzado, baritas), generalmente con una reduccion de todas las propiedades tensiles pero con reducciones deseables de costo, junto con mayor dureza, retención de forma, color y otras propiedades deseables. Sin embargo, algunos materiales amorfos finamente divididos, especialmente el *negro de humo* y la *sílice*, inexplicablemente aumentan la resistencia, la elasticidad, la resistencia a la abrasión y otras propiedades deseables, y por eso se conocen como agentes reforzantes.

La *facilidad de procesado* se mejora mediante el empleo de hule recuperado, ceras, aceites, fáctices (aceites vegetales vulcanizados), y hules minerales (asfaltos, breas e hidrocarburos no saturados vulcanizados) o mediante ataques químicos sobre la molécula, así como el trabajo mecánico, el calor y el estrujamiento.

Se puede obtener una *estructura de esponja* añadiendo bicarbonato de sodio, carbonato de amonio, y bicarbonato, urea o productos químicos orgánicos generadores de gases. El *hule duro* se puede obtener aumentando mucho el contenido de azufre y mediante el uso de grandes cantidades de carga.

FABRICACIÓN DEL HULE

Por ser un material plástico, el hule se puede extender, cementar, calandrear, moldear, extruir, aplicar con pistola, hacer masilla, o envolver para producir casi cualquier forma; se puede recubrir sobre tela, plástico o metal, y se puede obligar a penetrar en ranuras. El hule es un material extremadamente resistente. Se requiere la utilización de maquinaria pesada, parte de la cual se muestra en el diagrama de flujo de la figura 36.8 y en las figuras 36.9 y 36.10. La gran cantidad de calor que se genera durante el mezclado, el estrujamiento, la molienda, y extrusión se tiene que eliminar y controlar. La fabricación de algunos artículos de hule comunes se describen brevemente a continuación.

CALANDREADO O RECUBRIMIENTO. Uno de los primeros usos del hule fue para recubrir las telas con el fin de hacerlas impermeables. Era fácil aplicar soluciones o cementos de hule en disolventes sobre las telas, pero a menos de que se incluyeran los ingredientes necesarios para controlar el curado y las propiedades, los resultados no eran satisfactorios. Hay compuestos de hules que se aplican a las telas mediante el calandreado, es decir, la aplicación del compuesto de hule a la tela mediante máquinas calandreadoras de varios rodillos. Las estrías de los neúmaticos es un caso especial; hi-

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS
BIBLIOTECA
CIUDAD UNIVERSITARIA

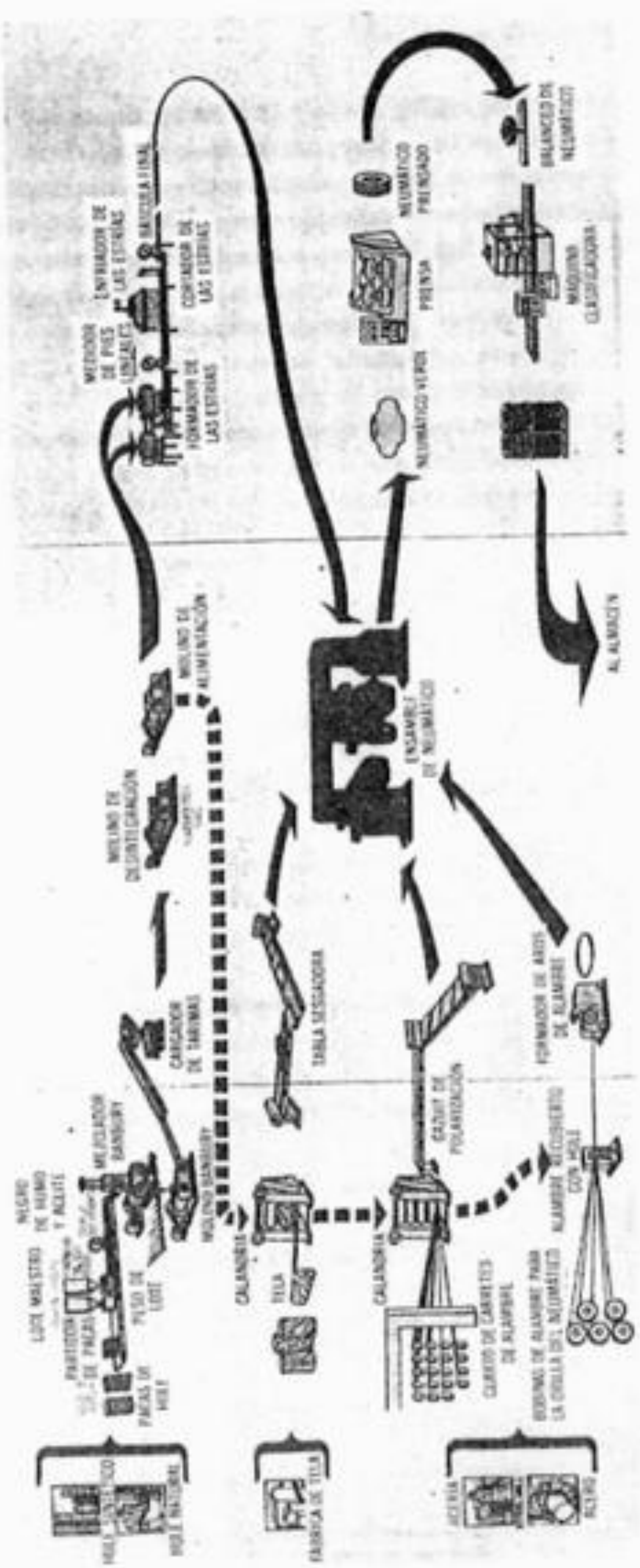


Fig. 36.8. Proceso de fabricación de neumáticos radiales. (*General Tire and Rubber Co.*)

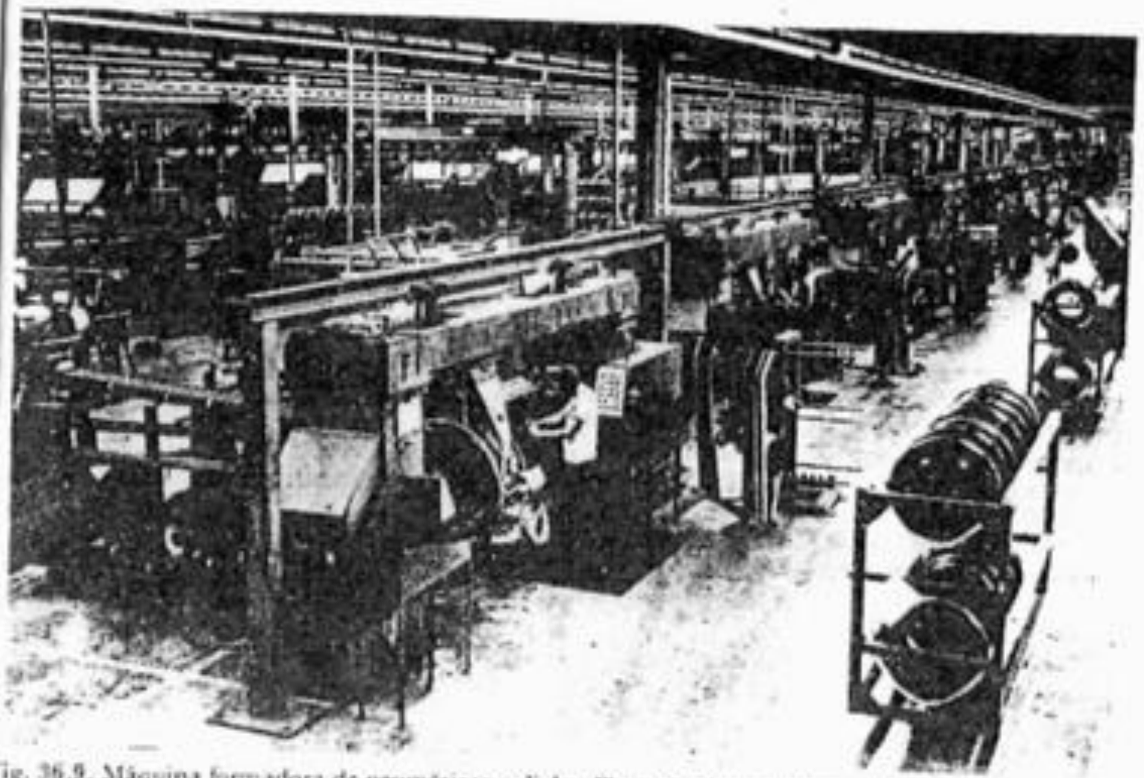


Fig. 36.9. Máquina formadora de neumáticos radiales. El armazón se construye sobre un tambor cilíndrico y luego se forma dentro de la campana y el piso. (*General Tire and Rubber Co.*)

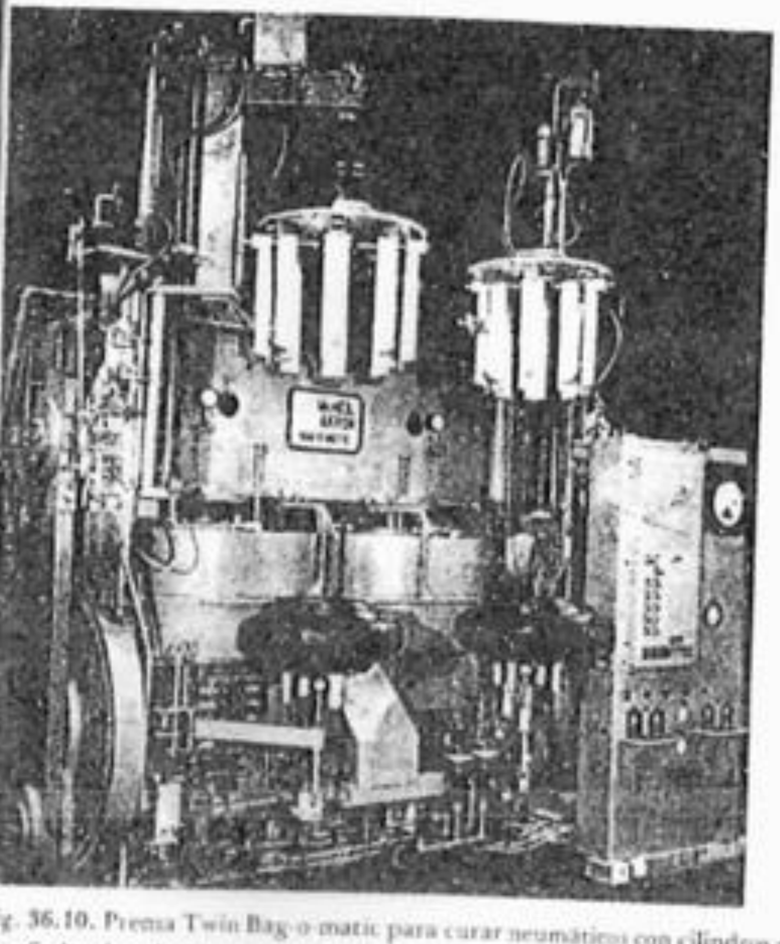


Fig. 36.10. Prensa Twin Bag-o-matic para curar neumáticos con cilindros para operar los moldes segmentados. Se les da a los neumáticos radiales casi su apariencia final y se vulcanizan en moldes como éstos.

los de algodón, rayón, nylon o poliéster se disponen en forma paralela y se aglutinan con hule mediante una calandria.

MOLDEADO. Hay compuestos de hule pastosos que se pueden moldear en casi cualquier forma, que se retiene al curar el compuesto en un molde. Un buen ejemplo es la pelota de tenis. Un compuesto de muy buena calidad y elástico se moldea en forma de media pelota. Estas mitades se unen (encerrando una píldora de un producto químico que desprende gas) y se vulcaniza para formar el corazón de la pelota, sobre el que se adhiere la cubierta de tela y la fibra adecuada para formar la pelusa. Es una estructura muy complicada para un uso en que se aplica mucha presión.

EXTRUSIÓN. Tiras para intemperizar, mangueras, cámaras para neumáticos, pisos para neumáticos, empaques, canales y otros muchos artículos de hule se elaboran mediante extrusión del compuesto plástico que se puede curar durante esta operación o posteriormente. Los neumáticos para automóvil sirven como ejemplo. El transporte es el mayor empleo final del hule, y el neumático es su producto supremo. La manufactura de neúmaticos se muestra en las figuras 36.8 a 36.10. Estas ilustraciones nos muestran los muchos pasos incluidos y nos aclaran cómo el neumático se forma con alambre, hilo tela y hule para dar la forma de rosca que se abraza al aro de la rueda, retiene el aire meses o años, resiste el calor generado durante el uso y el ataque el aire, ozono, aceite y productos químicos, y proporciona decenas de miles de millas de recorrido sobre carreteras y autopistas de todas clases, que son de naturaleza altamente abrasiva.

El neumático se fabrica como un cilindro sobre un tambor giratorio redondo, plegable. Se aplican capas de cuerdas embebidas en un compuesto adecuado, con una capa que las une en una dirección, y otra capa en otra. Las cuerdas, cables de alambre embebidas en un hule duro y resistente, se "hilvanan" al neumático doblando los extremos de la tela de la cuerda. Finalmente, se colocan las estrías formadas por extrusión y los extremos se traslapan. El tambor para la construcción de los neumáticos se pliega, y se retira el neumático cilíndrico para montarlo en una prensa. Aquí, una bolsa de hule inflable, generalmente hecha de hule butilo y sobre un centro movible, se infla dentro del neumático; se cierra el molde de la prensa simultáneamente, y el neumático adopta su forma definitiva. Se aplica calor a través del molde y en el interior de la bolsa mediante vapor. El hule en exceso escapa a través de pequeños agujeros y, después de un tiempo de curado a una temperatura preseleccionada, se acaba de formar el neumático. Los neumáticos actuales pueden ser sin cámara, con la capa de retención del aire interconstruida, o se puede utilizar una cámara interior extruida de hule de butilo. El hule de butilo, aunque no tiene mucha elasticidad, tiene una resistencia sobresaliente al paso del aire. El automóvil moderno, además de los neumáticos, utiliza hule en los canales para los vidrios, las tiras para intemperizar, las aletas de los limpiavidrios, los soportes para el motor, los cojines y la amortiguación de sonido, todo lo cual suma alrededor de 115 kg de hule por vehículo.

Los neumáticos radiales se arman de manera diferente a la que se emplea para los tradicionales, como se puede ver en la figura 36.8. Se utilizan cinturones de rayón, po-

COMPUESTOS DE LÁTEX

Los látices concentrados permiten emplear el hule como un líquido que puede ser extendido, pintado, sumergido o batido para formar una espuma. Las suspensiones de ingredientes mezclados proporcionan el curado, pero el reforzamiento no es tan eficaz. El uso del látex está aumentando, aunque los negocios de colchones de espuma, almohadas y tapicería se han encaminado hacia los hules de poliuretano y poliéter.

HULE RECUPERADO

El hule recuperado es un ingrediente para mezclar muy útil que se produce con los artículos de hule desechados.[19] Estos artículos se muelen y se separa el hule, la tela, los metales, etc., mediante combinaciones de métodos químicos, mecánicos y de disolución. El hule recuperado se despolimeriza parcialmente y contiene un alto porcentaje de negro de humo (o algún otro pigmento), ceniza y aceites disolventes. Le imparte algunas características deseables de procesamiento a los compuestos del hule, pero generalmente se utiliza como una materia económica para productos muy baratos. A nivel mundial, sólo se recupera aproximadamente el 10% de los hules nuevos.

El aumento reciente en el costo de la energía ha estimulado el interés en utilizar los desperdicios de neumáticos como combustible. Al quemar 1 kg de hule se producen 7.17 MJ comparados con 5.26 MJ del carbón. Se han mezclado trozos de neumáticos viejos con asfalto para producir un agregado asfáltico para carreteras que tiene muchas ventajas sobre el asfalto común. Este proceso sueco, llamado *Plus-Ride* en Estados Unidos, produce recubrimientos para carreteras que duran hasta cuatro veces más y tienen mejor tracción, menos ruido y deslumbramiento que las carreteras normales de asfalto.

DERIVADOS DEL HULE

El hule, sobre todo el hule natural, se ha utilizado como materia prima para reacciones químicas que producen diferentes derivados de naturaleza distinta. La tecnología de los plásticos está sustituyendo estos productos químicos basados en hule, ya que el hule es una materia prima bastante costosa. Los haluros reaccionan con el hule, rompiendo las dobles ligaduras, para formar hules clorinados (también se pueden emplear bromuros o yoduros) que son útiles como ingredientes para pintura y resistentes al ataque químico. La acción del ácido clorhídrico sobre una solución de hule en benceno produce hidrocloruros de hule, que difieren del hule de muchas maneras. Ya que es un plástico transparente y resistente, se pueden formar películas utilizadas en empaques. El hidrocloruro de hule es resistente al ataque químico, forma excelentes películas delgadas y es incoloro, inodoro y no tiene sabor. El PVC, el polietileno, el polipropileno y los nuevos plásticos limitan el empleo del hidrocloruro de hule, que es muy costoso. Las combinaciones de hule con resina se utilizan ampliamente, y el hule añade sus propiedades peculiares de resistencia al impacto, extensibilidad y elasticidad.

[19] Paul, Reclaiming Rubber, *CHEMTECH* 9 (2) 104 (1979); *Chem. Eng. News* 58 (19) 22 (1980); *Chem. Week* 128 (23) 18 (1981).

REFERENCIAS SELECTAS

Additives for Rubber and Plastics, The Chemical Marketing Research Assoc., 1976.

Allen, P. W.: *Natural Rubber and the Synthetics*, Wiley, New York, 1972.

Elastomeric Materials, Cordura Publications, 1977.

Freakley, P. K.: *Theory and Practice of Engineering with Rubber*, Appl. Sci. Publ., London, 1978.

Frisch, K. C. and S. L. Reegen: *Advances in Urethane Science and Technology*, Technomic, Westport, Conn., vols. 1–7, 1971–1779.

Harper, C. A. (ed.). *Handbook of Plastics and Elastomers*, McGraw-Hill, New York, 1975.

Grilli, E. R.: *The World Rubber Economy*, John Hopkins Univ. Press, Baltimore, Md., 1980.

Hepburn, C. and C. J. W. Reynolds, (eds.): *Elastomers: Criteria for Engineering Design*, Appl. Sci. Publ., London, 1979.

Johnson, J. C.: *Antioxidants 1975, Synthesis and Applications*, Noyes, Park Ridge, N.J., 1975.

Morton, M.: *Rubber Technology*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1973.

Ranney, M. W.: *Silicones*, 2 vols., Noyes, Park Ridge, N.J., 1977.

Saltman, W. M. (ed.): *The Stereo Rubbers*, Wiley, New York, 1977.

Urethane Chemistry and Applications, ACS, Columbus, Ohio, 1981.

Walker, B. M. (ed.): *Handbook of Thermoplastic Elastomers*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1979.

Whelan, A. and K. S. Lee (eds.): *Rubber Industry and Trade, Developments in Rubber Technology*, Appl. Sci. Publ., London, 1979.

Capítulo 37

Refinación del petróleo

El petróleo, producto de los cambios naturales en materia orgánica a través de miles de años, se ha acumulado debajo de la superficie de la Tierra en cantidades increíbles y ha sido descubierto y utilizado para satisfacer nuestras variadas necesidades de combustible. Por ser una mezcla de miles de sustancias orgánicas, ha probado su adaptabilidad a nuestras necesidades cambiantes, se ha tratado, a través de patrones cambiantes de procesado o refinación, para la producción de una variedad de combustibles y gracias a cambios químicos a la fabricación de gran cantidad de sustancias químicas puras, llamadas petroquímicas.

HISTORIA. En Estados Unidos los indios usaban las filtraciones de aceite en Pennsylvania como medicinas, y a nivel mundial se conocen diferentes betunes desde los tiempos bíblicos. El pozo de petróleo crudo de Drake, terminado en 1859, mostró al mundo la existencia de reservas subterráneas extensas de material que entonces se empleaba principalmente como fuente de queroseno para lámparas de alumbrado. La gasolina inútil que en esos tiempos se tenía que remolcar hasta alta mar y ser quemada como un desperdicio molesto, gradualmente se volvió el mayor producto con una demanda que excedía la disponibilidad. Mejoras en la calidad, como el valor antidetonante, también era necesario. La cantidad disponible se aumentó convirtiendo las fracciones menos deseables en gasolina, primero por desintegración térmica, y luego por procesos de desintegración catalítica. Se mejoró la calidad de la gasolina mediante la desintegración, el descubrimiento de las propiedades antidetonantes del tetraetilo de plomo, la polimerización, la alquilación, aromatización y mediante el conocimiento gradual de que se podían hacer transformaciones de muchas clases por medio de la aplicación de procesos orgánicos en gran escala.

La refinación ha ido avanzando con renuencia impulsada por factores económicos. Durante años, muchas compañías veían la refinación como un mal necesario que se tenía que soportar para que ellos pudieran obtener ganancias de lo que consideraban más vital, la producción y venta del aceite crudo que ellos producían. Sólo recientemente, la mayor parte de las compañías se han dado cuenta de que su propósito debe ser tomar una materia prima de muchos componentes y convertirla, con la máxima ganancia, en materiales que llenen las necesidades de un mercado complejo y constantemente cambiante. En 1930 se podía vender solamente gasolina, queroseno, combustible para calefacción, gasoil, y los residuos para obtener ganancias. Hoy el mercado es mucho más complejo y las decisiones de mercadeo son más difíciles. La simple destilación del aceite crudo en fracciones era antes suficiente, pero estos productos sencillos ahora [illegible]

un control de calidad persistente de los productos finales, aunque los crudos refinados varían mucho en el tipo y el contenido del destilado.

Estados Unidos es el mayor consumidor de productos de petróleo en el mundo y tiene la mayor capacidad de refinación[1] (2 763 800 m^3 por día), pero ya no es autosuficiente en materia prima. La industria del petróleo en su diseño, operación, venta y ramas ejecutivas es la que emplea la mayor cantidad de ingenieros químicos. Los procesos de refinación se han hecho extraordinariamente grandes y muy complicados. Todas las ramas de esta industria están tan interrelacionadas y técnicas que se requiere capacitación en ingeniería a todos los niveles. Las necesidades de ayuda técnica también están creciendo debido a: (1) los cambios repentinos en los precios del petróleo crudo y los mercados cambiantes han requerido reajustes técnicos intensos diseñados para hacer mejor uso de una materia prima costosa que se vuelve cada vez más escasa y (2) la industria se ha extendido a muchos otros campos químicos, incluyendo suministrar materias primas antes proporcionadas por otras fuentes menores.

La ingeniería química y el procesamiento del petróleo han crecido juntos. Estudios sobre flujo de fluidos, transmisión de calor, destilación, absorción y otros aspectos por el estilo se han desarrollado y se aplican a una gran variedad de materiales por las necesidades de refinación de petróleo. Ya que los productos refinados tienen propiedades físicas que varían mucho de las del agua, la teoría se ha afinado para incluir estas variables, aumentando así el campo de la ingeniería química y mecánica.

Las primeras refinerías empleaban alambiques intermitentes que tenían pequeños cilindros horizontales con muy poca o casi ninguna destilación diferencial para separar los componentes, y un condensador. Este equipo se diseñó originalmente para la destilación de alcohol. El alambique producía primero gas, luego gasolina, después una serie de aceites con aumento en sus puntos de ebullición promedio y menor valor, hasta llegar a un aceite lubricante pesado, o un asfalto (dependiendo del tipo de crudo empleado) como remanentes en el alambique. Las unidades modernas operan en forma continua. Primero, un calentador de tubos alimenta aceite caliente a una columna de destilación eficiente que separa el material mediante los puntos de ebullición en productos similares a los que se obtenían con el alambique intermitente, pero con mejor separación; después, otras unidades convierten las partes menos comerciales del aceite crudo (lo que se ha dado en llamar la parte de abajo del barril) en productos deseables para la venta. Los procesos utilizados incluyen varias unidades de desintegración (que hacen pequeñas moléculas de las grandes); polimerización, reformación, desintegración con hidrógeno, tratamiento con hidrógeno, isomerización y procesos severos que se conocen como coquización, y literalmente docenas de otros procesos planeados para alterar los puntos de ebullición y la geometría molecular.

ORIGEN.[2] La mayor parte de las teorías referentes al origen del petróleo postulan un origen vegetal muy parecido al del carbón. La teoría sostiene que cualquier materia orgánica se puede convertir en petróleo en condiciones favorables. Hay también acuerdo general en que el petróleo se formó con materia orgánica cerca de la orilla del mar y en depósitos marinos deficientes en oxígeno y asociados con minerales convertidos por el paso del tiempo y bajo presión en piedras calizas, dolomitas, areniscas y rocas similares. La concentración de materia orgánica en los depósitos originales puede no haber sido muy alta, pero los gases y líquidos del petróleo emigraron para recolectarse en lugares que favorecían su retención, por ejemplo, areniscas porosas selladas. A través del tiempo,[3] los carbohidratos y proteínas probablemente fueron destruidas por acción bacteriana, quedando aceites grasos que eran más resistentes a la destrucción por bacterias o productos químicos.

EXPLORACIÓN. Antes, la perforación en busca de petróleo era un asunto azaroso y solamente uno de cada 100 pozos encontraba petróleo. A este tipo de pozo se le llama *pozo de exploración*.[4] La labor geofísica y sísmica se ha vuelto altamente refinada, y cuando se combina con computadoras de alta velocidad para evaluar la gran cantidad de información que se emplea en la localización de sitios, la oportunidad de tener buen éxito en la perforación ha aumentado enormemente. Los geólogos y geofísicos estudian la localización de petróleo y utilizan instrumentos científicos para orientar sus recomendaciones y así, en 1962, uno de cada nueve pozos perforados producía gas o petróleo, o ambos. Actualmente, la relación de éxitos es aún más grande. Se han hecho ahora descubrimientos en áreas previamente exploradas y rechazadas debidas a la difícil geología, como la zona de las Montañas Rocallosas, y la cantidad de éxitos continúa en aumento.

Los geólogos reconocieron ya desde hace tiempo que el petróleo se acumula y forma yacimientos que quedan atrapados en la parte alta de los pliegues anticlinales de rocas sedimentarias. El acopio gradual de datos de muestras de núcleo de perforaciones precedentes ha guiado los procedimientos de prueba. En sitios seleccionados científicamente se han perforado pozos con una profundidad mayor a 8500 m para llegar al gas o al petróleo.

Los registros geofísicos sismográficos pueden determinar la presencia de domos y depósitos a una profundidad considerable debajo de la superficie de la Tierra. La parte alta del arco de un anticlinal o domo se encuentra comprimida y tiene mayor densidad que las rocas circunvecinas. La figura 37.1 muestra los diferentes estratos que rodean las rocas o arenas que contienen petróleo. El petróleo y la sal también tiene menor densidad que las rocas circundantes. La creación de pequeñas ondas sísmicas y la medición de sus ondas reflejadas a intervalos en el espacio y el tiempo permiten determinar y cartografiar las diferentes densidades con gran exactitud. La localización de un nuevo campo es una empresa seria y costosa.

ESTADÍSTICAS DE PRODUCCIÓN. El consumo de petróleo en el mundo con sistemas económicos capitalistas en 1982[5] fue de 2.69×10^8 m^3, menor que el pico máximo

[1] La capacidad de las refinerías se expresa generalmente en barriles U. S. de crudo procesado. Un barril de petróleo es de 42 galones U. S., igual 0.159 m^3. El dato de la capacidad procede de *Hydrocarbon Process.* **61** (9) 13 (1982) e incluye 350 000 m^3 de capacidad de unidades operables que se encuentran paradas.

[2] *Science of Petroleum*, vol. 1, 1938, p. 52; Tissot and Welti, *Petroleum Formation and Occurrence*, Springer Verlag, New York, 1978.

[3] Andreev, Bogomolov, Dobryanskii, and Kartsev, *Transformation of Petroleum in Nature*, Pergamon, Oxford, 1968.

[4] Un pozo "wildcat" es un pozo en un área sin pruebas donde su localización se determinó con muy poca ayuda científica.

[5] *World Energy Outlook*, Standard Oil of California, 1982.

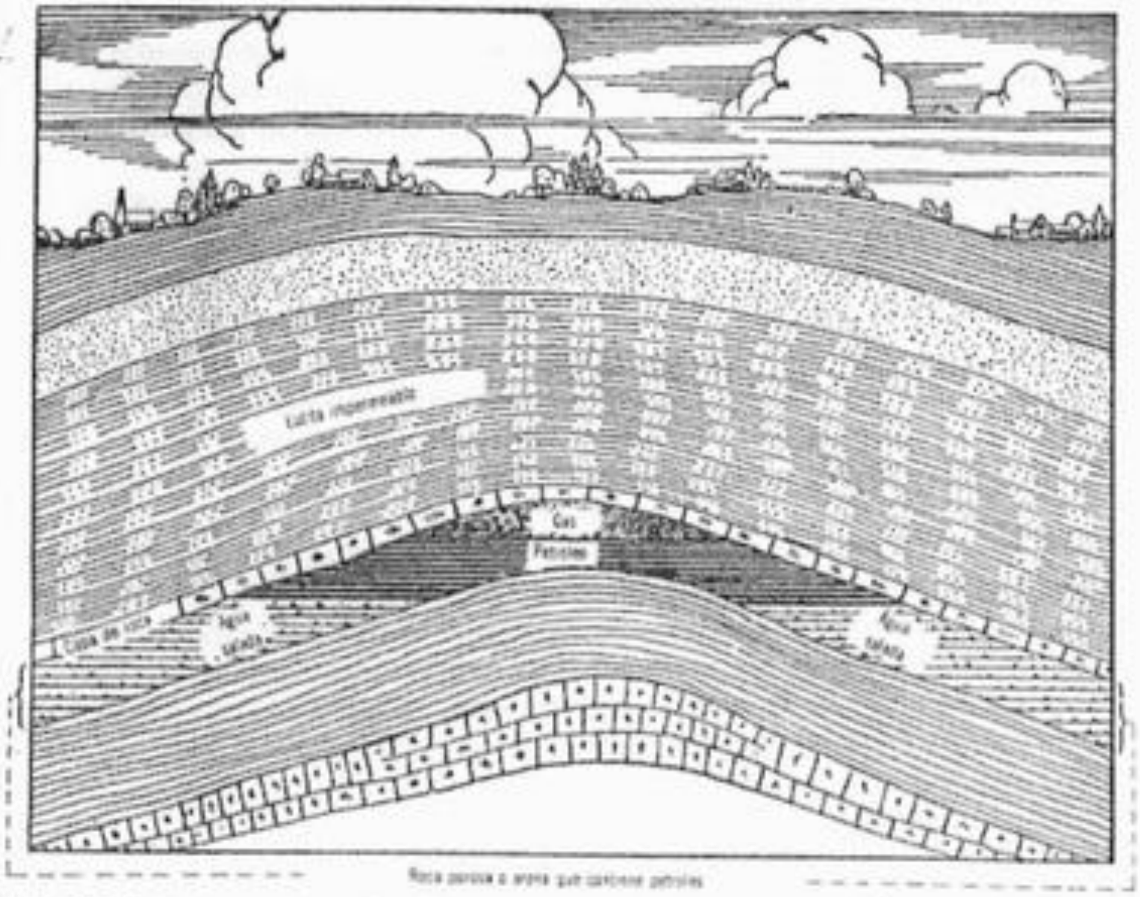


Fig. 37.1. Petróleo atrapado en depósito natural. (*American Petroleum Institute.*)

logrado en 1979 de 3.04×10^9 m^3. El consumo total mundial fue estimado en 5.59×10^9 m^3 ese año. Los campos petroleros en Estados Unidos producen aproximadamente el 14% del petróleo mundial como puede verse en la tabla 37.1. La mayor parte de los campos del mundo no socialista, excepto los de la OPEP (Organización de Países Exportadores de Petróleo), están produciendo actualmente a su capacidad máxima. Ninguna industria publica mayor cantidad de información estadística que la de la industria del petróleo a través del API (American Petroleum Institute) y otras agencias dedicadas a la recolección de información.[6] La tabla 37.2 muestra la cantidad de productos refinados producidos actualmente en Estados Unidos. La tabla 37.3 nos muestra las erogaciones de la industria petrolera para la compra de nuevas plantas y equipo. Se cree que el consumo de gasolina en Estados Unidos ha llegado al máximo, así que el nuevo crecimiento máximo se da en el consumo de combustible diesel y combustible para aviones a reacción basados en queroseno, esperándose que estos últimos excederán al consumo de gasolina.

La OPEP proporciona ahora el 50% del consumo de petróleo total del mundo libre, pero en 1990[7] esto deberá ser ligeramente menor conforme se vayan encontrando nuevos campos en otros lugares, y la OPEP llegue a la madurez de su producción.

[6] Véanse varias publicaciones del IAP y otras organizaciones de la industria.
[7] *World Energy Outlook*, op.cit.

Tabla 37.1 Producción de petróleo crudo por país y año (en millones de metros cúbicos; para convertir en barriles U.S. multiplíquese por 6.33)

	1977	1978	1979	1980
Arabia Saudita	530.6	478.7	549.7	557.7
Argelia	66.5	67.0	66.5	62.9
Argentina	24.8	26.1	27.2	29.1
Australia	24.8	25.0	25.2	22.1
Brasil	9.3	9.3	9.8	10.7
Canadá	76.1	75.5	86.1	83.7
China continental	108.1	120.1	122.5	122.0
Ecuador	10.6	12.3	12.3	12.3
Egipto	23.9	27.8	28.4	34.0
Emiratos Arabes Unidos	115.3	105.5	104.8	98.6
Estados Unidos	475.4	502.1	492.0	497.1
India	12.0	13.1	14.9	12.6
Indonesia	97.2	94.3	95.0	94.8
Irán	326.6	302.2	177.1	86.9
Irak	135.4	147.7	197.8	151.8
Kuwait	113.6	122.9	144.3	95.1
Libia	119.0	115.9	119.1	103.3
Malasia	10.6	12.5	16.3	15.8
México	56.6	69.7	84.2	111.9
Nigeria	120.1	110.1	148.7	119.1
Noruega	16.1	20.1	22.1	28.8
Omán	19.6	18.2	17.1	16.6
Perú	5.2	8.7	11.1	10.9
Qatar	25.6	28.0	29.3	27.3
Reino Unido	44.1	61.5	88.8	91.8
Rumania	17.2	16.3	14.5	13.6
Trinidad y Tobago	13.3	13.3	12.3	12.3
U.R.S.S	633.7	665.8	680.0	700.3
Venezuela	129.1	124.8	135.9	125.3
Total	3360	3391	3533	3338

RESERVAS Y MATERIAS PRIMAS. La estimación de las reservas de minerales esenciales como el petróleo no es exactas pero es de vital importancia en la predicción de tendencias futuras y en la planeación. Para que dichas estadísticas sean más confiables se acostumbra emplear el término "reservas comprobadas" para hacer referencia a minerales que se sabe existen en campos bien definidos y que son recuperables por los métodos actuales de producción. No todo el petróleo subterráneo es recuperable, y la recuperación de crudos pesados rara vez excede del 30%. En circunstancias favorables, hasta el 80% de los crudos ligeros pueden llevarse a la superficie. Aunque algo se desperdicia, prácticamente todo el gas natural puede ser recuperado y utilizado. Las reservas comprobadas del mundo en 1981 se estimaron en 1.03×10^{11} m^3, de los cuales las reservas comprobadas en Estados Unidos eran de 4.20×10^9 m^3.

Actualmente, el tamaño de las reservas utilizables depende de las técnicas de recuperación que se empleen. Ashburn, en 1887, estimó que las técnicas de producción en los campos petroleros de Pennsylvania y Nueva York desperdiciaban tanto que sólo podrían recuperar del 11 al 12% del petróleo disponible. Con los métodos actuales se

Tabla 37.2 Producción de refinerías en Estados Unidos (en millones de m^3; para convertir a barriles U.S., multiplíquese por 6.35)

Producto	1965	1975	1978	1979	1980
Gases de alambique*	14 170	17 840	20 388	20 898	20 082
Gases licuados de refinería	17.0	17.3	19.9	19.2	18.9
Gasolina	269	380	418	399	380
Materias primas petroquímicas	9.2	19.4	35.5	40.0	38.0
Queroseno	14.8	8.7	8.9	10.7	7.9
Combustibles para aviones a reacción	50.4	50.6	56.3	58.7	58.0
Aceite combustible destilado	122	154	184	183	157
Aceite combustible residual	42.8	71.7	96.8	97.9	94.8
Asfalto	19.7	22.9	27.4	26.9	22.4
Coque, toneladas métricas	18.9	28.4	29.7	30.1	29.7
Otros productos terminados	38.8	20.8	26.5	25.1	18.6

*En metros cúbicos de gas ($10^3\ m^3$ = 1.04 t). Calculado de datos del *Statistical Abstract of the United States*, 1981.

diante flujo natural y bombeo. La clave del problema es la utilización y conservación adecuadas de la energía del depósito. El petróleo tiene generalmente agua debajo, a bastante presión, y gas arriba, como puede verse en la figura 37.1. Si se extrae el petróleo de un lugar adecuado a una velocidad lo suficientemente baja para conservar la presión, ello permite el ahorro de mucha energía de bombeo.

Se puede devolver gas natural o CO_2 a los pozos para volver a aumentar la presión. En una ocasión, una velocidad menor de producción de petróleo con recirculación de gas natural a 9.6 MPa dio una recuperación neta del 70% del petróleo originalmente presente. Esto es el doble de la cantidad recuperable sin volver a aumentar la presión. El CO_2 natural a alta presión se suele conducir a grandes distancias para ser utilizado en los campos petroleros. El aire no es adecuado para aumentar la presión, porque causa deterioro de la calidad del petróleo producido.

Introduciendo agua en un pozo central se puede obligar a que el petróleo fluya hacia los pozos circunvecinos. Esta inundación con agua es de uso generalizado. Algunas áreas abandonadas se han convertido en buenas productoras mediante esta técnica.

La *inundación con vapor* es una técnica que se emplea mucho en algunos campos petroleros de crudos pesados. La adición de calor y/o materiales tensoactivos y polímeros

Tabla 37.3 Inversiones de la industria petrolera en plantas nuevas y equipo (en dólares × 10^9)

Función	1960	1970	1975	1980	1981
Producción	1.6	2.0	4.6	11.3	13.4
Transporte	0.2	0.4	0.8	1.0	1.1
Refinación y petroquímica	0.5	1.3	2.6	4.6	5.8
Mercadotecnia	0.5	1.0	0.5	0.9	0.8
Otros	0.1	0.5	1.1	2.8	4.1
Total	2.9	5.2	9.6	20.6	25.2

FUENTE: *Statistical Abstract of the United States*, 1981.

(*inundación micelar*) también contribuyen a una mejor recuperación; estos tratamientos son costosos. La combustión subterránea de algo del petróleo para calentar el resto a fin de que pueda fluir más fácilmente es un método bien establecido. La "Operation Plowshare" fue una prueba con una explosión nuclear para liberar gas natural de las rocas. Tuvo un éxito técnico escaso y fue un fracaso económico.

Durante años, en los pozos perforados en caliza dura se han utilizado explosiones con nitroglicerina porque las fisuras y fracturas resultantes aumentaban el drenaje del petróleo hacia el embalse subterráneo. La fracturación hidráulica con geles que contienen agentes sólidos de soporte para mantener abiertas las fisuras formadas está muy de moda. La explosión Plowshare fue una aplicación de la idea de abrir canales en materiales de otra manera impenetrables. Hoy, en casi todos los pozos perforados en formaciones calizas los canales de drenaje se hacen mayores mediante tratamiento con ácido clorhídrico inhibido (para prevenir la corrosión de hierro). El tratamiento con explosivos seguidos por un tratamiento con ácido es bastante común. Se han creado industrias de servicio para solucionar estos problemas,[8] que son bastante distintos de los problemas de perforación. Este grupo orientado técnicamente se ha vuelto un consumidor importante de ácido clorhídrico y de otros muchos productos químicos. Algunos campos petroleros no producen absolutamente nada antes del tratamiento ácido. El movimiento subterráneo del petróleo está controlado por su viscosidad y su tensión superficial. El gas disuelto en el petróleo reduce ambas, otra razón para mantener la presión en los depósitos, ya que el aumento en la presión del gas significa que hay más gas disuelto y por tanto mejores propiedades de fluidez.

La perforación submarina ha abierto muchos nuevos pozos y se está volviendo cada vez más importante como posibilidad de nuevas explotaciones después de que los campos petroleros actuales estén agotados.

ARENAS BITUMINOSAS.[9] Las arenas bituminosas de Canadá se están explotando para producir un crudo pesado, pero las dificultades de procesamiento debido al medio ambiente ártico y excesiva intervención del gobierno han hecho de la empresa un éxito técnico, pero no económico. Los mayores depósitos de arena bituminosa que existen en Estados Unidos se encuentran en California, Kentucky, Texas y Utah. Las reservas canadienses se han estimado en 6.3 × 10^{10} m^3 de crudo pesado; Estados Unidos tiene 5.69 × 10^9 m^3 con sólo el 15% recuperable utilizando métodos actuales y con los precios existentes. Hay varias pequeñas unidades piloto probando la tecnología y el mercado. La mayor parte recuperan el crudo mediante vapor.[10] También se está empleando el ultrasonido.

ESQUISTOS PETROLÍFEROS. El petróleo en las arenas bituminosas sólo está mezclado con la arena, pero en los esquistos el petróleo está combinado químicamente con el material rocoso formando un compuesto conocido como querogeno. El querogeno se

[8]Mathews, The Challenge of Oil Field Chemicals, *CHEMTECH* **10** (12) 756 (1980).

[9]McIntyre, Giant Oil Plant Comes on Stream, *Chem. Eng.* **85** (20) 123 (1978); Oil Recovery Is Higher in New Tar-Sands Route, *Chem. Eng.* **87** (25) 37 (1980).

[10]Chilingarian and Yen (eds.): *Bitumens, Asphalts, and Tar Sands*, Elsevier, New York, 1978.

resiste a liberar su aceite crudo, que contiene mayor porcentaje de nitrógeno y azufre que los crudos comunes. Se han sugerido muchos métodos de procesamiento y algunos de ellos han llegado el estado de planta piloto. Klass[11] ha preparado un resumen de ellos.

Las dificultades en la comercialización de un proceso de esquisto petrolero son formidables.[12] Cada tonelada de roca procesada produce menos del 0.2 m³ de petróleo, quedando un gran volumen de sólidos como desperdicio. Los sólidos tienen constituyentes solubles como trona ($Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$), nacolita ($NaHCO_3$), dawsonita [$Al_2(CO_3)_3 \cdot Na_2CO_3 \cdot nH_2O$] y halita ($NaCl$). A pesar de que estos materiales tienen valor, se encuentran en forma impura, y hoy constituyen un desperdicio que es difícil de tratar. En la tabla 37.4 encontramos la razón del gran interés que existe en Estados Unidos por esta materia prima.

Los depósitos más grandes de esquistos se encuentran en Colorado, Utah y Wyoming con algunos depósitos menores repartidos en los estados orientales de Indiana, Kentucky, Ohio y Tennessee. Casi todos los depósitos se hallan en tierras propiedad del gobierno que se encuentran en regiones áridas. Para evaluar adecuadamente la posible comercialización de los esquistos, los métodos de minería y procesamiento que se pongan en práctica deben producir cuando menos de 5000 a 8000 m³ de crudo por día y estar en operación el tiempo suficiente para permitir la completa recuperación de la inversión (de 20 a 30 años). Dichas empresas cuestan varios miles de millones de dólares. Varios grupos han empezado y luego abandonado proyectos, pero al menos media docena de proyectos parece que van a entrar en producción, iniciando la industria de petróleo a partir de esquistos. Los aumentos del precio del petróleo por la OPEP hicieron que estas plantas se puedan considerar ahora económicamente posibles. El procesamiento en el lugar de origen y varios procesos nuevos de minería y destilación en retortas están en estudio.[13] Los siguientes procesos merecen atención; cada uno (excepto los números 4 y 5) se pueden utilizar con roca cruda o beneficiada.

[11]Klass, Synthetic Crude Oil from Shale and Coal, *CHEMTECH* **5** (8) 499 (1975); Parkinson, New Ways to Process Oil Shale, *Chem. Eng.* **89** (4) 57 (1982).

[12]Taylor, Oil Shale Commercialization: the Risks and the Potential, *Chem. Eng.* **88** (18) 63 (1981).

[13]Parkinson, New Ways to Process Shale Oil, *Chem. Eng.* **89** (4) 37 (1982).

Tabla 37.4 Recursos de combustibles fósiles de Estados Unidos (en EMJ, 10^{18} MJ)

	Estimado localizado	Recuperable conocido o probado
Hulla	34.8	8.63
Pizarras petrolíferas o bitúmenes	9.52	0.48
Gas natural y gases naturales líquidos	2.93	0.33
Petróleo crudo	2.53	0.23
Total	49.8	9.67

FUENTE: Calculado según datos de Klass, Synthetic Crude Oil from Shale and Coal, *CHEMTECH*, 5 (8) 499 (1975).

1. Calentamiento de sólido a sólido.
2. Calentamiento de gas a sólido con combustión de gas interno.
3. Calentamiento de gas a sólido con generadores de calor externo.
4. Destilación en retorta en el lugar de origen con calentamiento por combustió
5. Destilación por retorta en el lugar de origen con calentamiento de radiofrecuenci

Con toda la atención que ahora se está dando al problema, parece seguro que un nueva industria está por crearse aquí, pero cuándo y cómo será económicamen viable es imposible de predecir.

TRANSPORTACIÓN. En Estados Unidos hay un gran sistema de transporte por medi de tuberías que mueve una enorme cantidad de petróleo y gas natural. Los ductos ha llegado a su máxima aplicación al Este de las Montañas Rocallosas, donde líneas tron cales con ramales y estaciones de bombeo forman un sistema extremadamente complejo. Los ductos son la forma más económica para transportar gas natural. A intervalo regulares se localizan estaciones para aumentar la presión, utilizando una pequeña parte del gas para mover máquinas de gas conectadas a compresoras.

En Estados Unidos hay actualmente más de 313 000 km de ductos para petróleo y 1 691 000 km de ductos para gas natural.

El aumento en el empleo de petróleo crudo extranjero ha dado lugar a una industria de transporte marítimo que ha construido buques-tanque gigantescos, algunos con hasta 400 000 t de peso muerto y que transportan más de 500 000 m³ de petróleo crudo. Los productos refinados también se pueden transportar por ductos, barcazas, carros-tanque de ferrocarril y carros-tanque motorizados. El almacenamiento de los productos, algunos de ellos bajo altas presiones y todos ellos altamente inflamables, se ha estandarizado hasta el punto de que actualmente el riesgo de incendio es bastante pequeño. Parte del GPL (gas de petróleo licuado) se almacena en depósitos subterráneos.

COMPOSICIÓN DEL PETRÓLEO

El petróleo crudo está constituido por miles de diferentes sustancias químicas incluyendo gases, líquidos y sólidos que van desde el metano hasta el asfalto. Casi todos los componentes son hidrocarburos, pero hay cantidades importantes de compuestos que contienen nitrógeno (0 al 0.5%), azufre (del 0 al 6%) y oxígeno (de 0 a 3.5%).[14]

El IAP se ha unido a otros grupos en un estudio costoso y extensivo para identificar los componentes reales del petróleo y ha identificado más de 200 compuestos.[15] En la sección que sigue se intenta dar una idea sobre las cantidades de compuestos identificados contenidos en varios de los crudos de Estados Unidos. Los datos son el porcentaje de volumen para (por orden)Ponca, Okla. (PO), East Texas (ER) y Bradford, Okla. (BO), crudos que han sido intensamente estudiados. Ninguno de los componentes existe en gran cantidad en ningún crudo.

[14]ECT, 3d ed., vol. 17, 1982, p. 119

ALIFÁTICOS, O HIDROCARBUROS DE CADENA ABIERTA

Serie n-parafínica o alcanos, C_nH_{2n+2}. Esta serie comprende la fracción más grande de la mayor parte de los crudos. La mayor parte de las gasolinas que se destilan directamente de los crudos son *n*-parafinas en forma predominante. Estos materiales tienen escasas propiedades antidetonantes. Como ejemplos tenemos el *n*-hexano (más o menos el 2% de todas las muestras) y *n*-heptano (PO = 2.5, ET = 1.7, BO = 2.5 v/v). Si se utilizan como gasolina, estos materiales golpetean tremendamente.

Serie iso-parafínica o iso-alcanos, C_nH_{2n+2}. Estos materiales de cadena ramificada dan mejor resultado en motores de combustión interna que los *n*-parafínicos y por ello se consideran más deseables. Se pueden formar mediante reformación catalítica, alquilación, polimerización o isomerización. Sólo hay cantidades pequeñas en los crudos, por ejemplo, 2- y 3-metilpentanos (0.8, 1.5, 0.9%), 2,3-dimetilpentano y 2-metil hexano (1.2, 1.3, 1.3%).

Olefinas o serie alqueno, C_nH_{2n}. Esta serie está generalmente ausente en los crudos, pero se produce mediante procesos de refinería como la desintegración (haciendo moléculas pequeñas de las grandes). Estas moléculas relativamente inestables mejoran la calidad antidetonante de la gasolina, aunque no tan eficazmente como las isoparafinas. Durante el almacenamiento se polimerizan y se oxidan, lo cual no es deseable. Sin embargo, esta tendencia a reaccionar las hace útiles para formar otros compuestos petroquímicos mediante reacciones químicas adicionales. Como ejemplos tenemos el etileno, el prolileno y el butileno, (también llamados etenos, propenos y butenos), las gasolinas fraccionadas o craqueadas contienen muchos de los miembros más altos de las series.

COMPUESTOS CÍCLICOS

Serie nafténica o cicloalcanos, C_nH_{2n}. Esta serie, que no debe confundirse con el naftaleno, tienen la misma fórmula química que las olefinas, pero carece de su inestabilidad y reactividad, porque la configuración molecular es saturada y no reactiva como los alcanos. Estos compuestos son la serie de segunda importancia en la mayor parte de los crudos. Como ejemplos tenemos el metilciclopentano (0.95, 1.3, 0.5%), ciclohexano (0.78, 0.66, 0.64%), dimetilciclopentanos (1.75, 2.0, 1.0%), y metilciclohexano (1.8, 2.4, 2.0%). Los miembros más bajos de este grupo son buenos combustibles; los de más alto peso molecular predominan en el gasoil y en los aceites lubricantes obtenidos de todo tipo de crudos.

Aromáticos, o serie bencénica, C_nH_{2n-6}. Sólo pequeñas cantidades de esta serie se encuentran en los crudos más comunes, pero son muy deseables en la gasolina ya que tiene muy buen valor antidetonante, buena estabilidad durante el almacenamiento, y otros usos además de ser combustibles; algunos crudos especiales (Borneo, Sumatra) contienen cantidades relativamente grandes. Se forman muchos aromáticos durante el proceso de refinación. Como ejemplos tenemos: benceno (0.15, 0.07, 0.06%), tolueno (0.5, 0.6, 0.5%), etilbenceno (0.18, 0.2, 0.9%) y xileno (0.9, 1.1, 1.0%).

COMPONENTES MENORES. El azufre siempre ha sido un componente indeseable del petróleo. El olor fuerte, desagradable de sus compuestos dio origen a los esfuerzos para eliminarlos de las fracciones de gasolina y queroseno. Al principio las reacciones químicas se dirigieron a la destrucción del olor. Después se encontró que los compuestos de azufre tenían otros efectos indeseables (corrosión, reducción del efecto del tetraetilo de plomo como agente antidetonante, contaminación del aire). En la actualidad, cuando es posible, se están eliminando los compuestos de azufre y con frecuencia el azufre eliminado se recupera como azufre elemental. Los compuestos de nitrógeno causan menos problema que los de azufre, son menos indeseables y generalmente se ignoran.

Al adaptarse en forma general los procesos de desintegración catalítica y de acabado, se descubrió que la presencia de metales, aun en pequeñísimas cantidades (Fe, Mo, Na, Ni, V, etc), causaba problemas porque envenenan intensamente los catalizadores. Ahora se están perfeccionando muchos métodos para eliminar estas sustancias. La sal ha sido un problema mayor desde hace muchos años. Casi siempre se encuentra en los crudos, generalmente como emulsión, y debe ser eliminada para evitar la corrosión. Se descompone durante el calentamiento en presencia de hidrocarburos para producir ácido clorhídrico. Antes de procesar los crudos, suele ser necesario desalinar por medios mecánicos o eléctricos.

Los petróleos crudos varían mucho y cada tipo requiere diferentes procedimientos de refinación. Los términos base parafínica, asfáltica (naftaleno) y mixtos se emplean con frecuencia para diferenciar los crudos basados en los residuos que quedan después de la primera destilación. Un "factor de caracterización"[16] también se emplea para describir las propiedades de un crudo con exactitud matemática.

Durante el proceso de refinación no se suelen separar productos químicos puros. Algunos de los más simples de peso molecular bajo se aíslan para producir productos petroquímicos. La mayor parte de los productos de petróleo son mezclas separadas sobre la base de niveles de puntos de destilación y se identifican por los usos finales a los cuales están mejor adaptados. La figura 37.2 muestra la relación general estre los procesos de refinación y los productos terminados. Son fracciones comunes de refinería:

Gasolina (o de la cabeza del pozo) y gas natural	*Destilados intermedios*	Ceras (velas, selladores, para tramiento de papel, aislantes)
LPG	Aceites combustibles pesados	*Residuos*
Destilados ligeros	Aceite diesel	Aceite lubricantes
Gasolina para motores de combustión interna	Gasoil	Aceites combustibles
Naftas disolventes	*Destilados pesados*	Petrolato
Combustible para aviones a reacción	Aceites minerales pesados (medicinales)	Aceites para carreteras
Queroseno	Aceites pesados de flotación	Asfaltos
Aceites ligeros para calefacción	Aceites lubricantes	Coque

[16] Nelson, *Petroleum Refinery Engineering*, 4th ed., McGraw-Hill, New York, 1958.

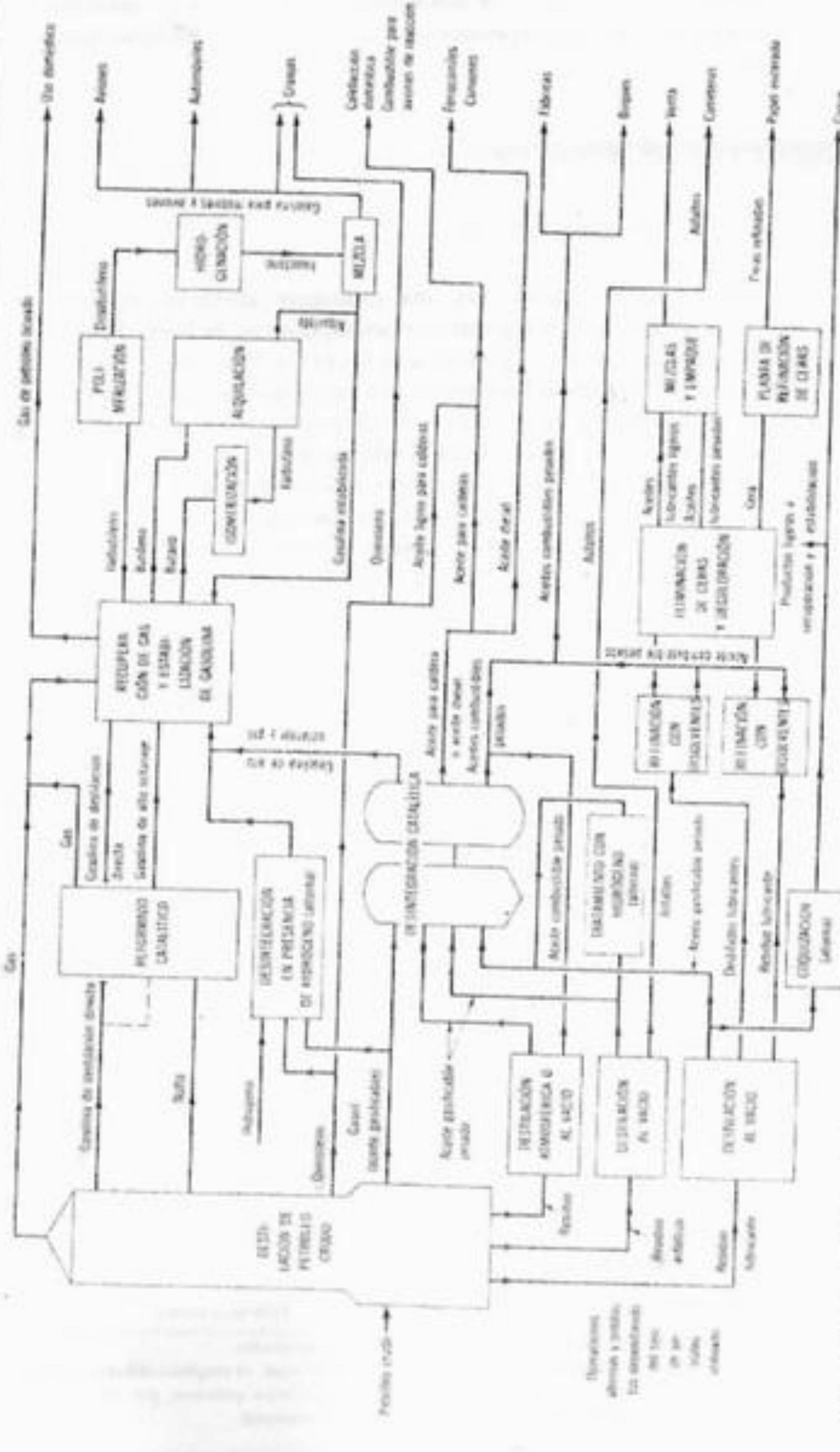


Fig. 37.2. Generalización de refinería a partir de petróleo crudo hasta productos vendibles. (*American Petroleum Institute.*)

El gas natural (Cap. 6) se encuentra acumulado en depósitos subterráneos porosos con o sin petróleo crudo que lo acompañe. El gas natural fue descubierto es Estados Unidos a principios del siglo XVII, aunque fue conocido en otras partes durante siglos. Durante algún tiempo se desperdició mucho gas natural, pero hoy es un importante combustible y materia prima para los productos petroquímicos. El gas "húmedo" contiene vapores de hidrocarburos del nivel de puntos de ebullición de la gasolina, y en un principio sólo se retenía su contenido de gasolina y el resto se desperdiciaba. El líquido condensado obtenido del gas húmedo se conoce generalmente como gasolina natural. Se están descubriendo reservas de gas a una velocidad mayor que el consumo del mismo. Las reservas del mundo con sistemas capitalistas se estimaban en 1982 en 48.8×10^{12} m^3. Esto equivale a un consumo para 49 años[17] a las velocidades de producción de 1981. En 1981, 1.6×10^{12} m^3. El gas natural se compone principalmente de hidrocarburos de la serie parafínica del C_1 al C_5 con CO_2, N_2, y a veces He como diluyentes. Los productos más importantes obtenidos del gas natural son combustibles, LNG (por sus siglas en inglés)(gas natural licuado), gasolina natural, negro de humo, helio, hidrógeno, gas de síntesis y muchos petroquímicos.

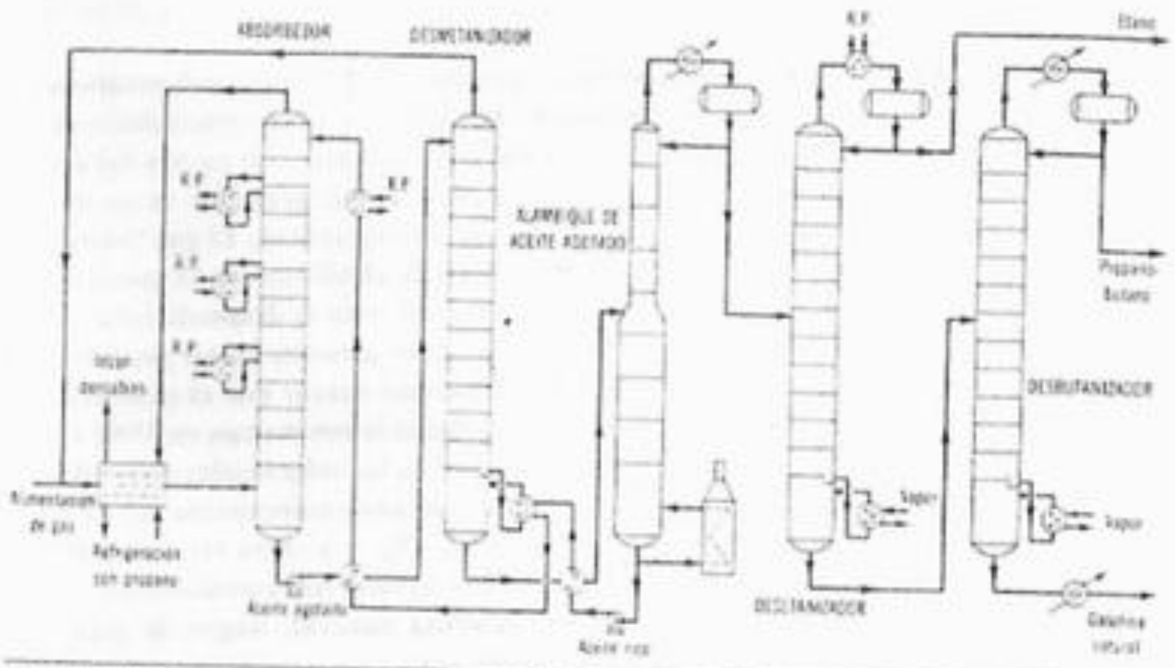
LÍQUIDOS DEL GAS NATURAL. La gasolina condensada del gas natural contiene menos componentes de alto punto de ebullición que la que se obtiene de la primera destilación de los crudos y es, por tanto, considerablemente más volátil. El término gasolina natural,[18] (*casinghead*), es un nombre especial que se utiliza para distinguirlo. Aunque las propiedades antidetonantes son regulares, su volatilidad hace que el gas natural sea deseable para combinarse en combustibles para uso en invierno. La alta volatilidad permite arranques más fáciles.

El gas que sale bajo presión de los depósitos subterráneos acarrea componentes más ligeros vaporizados del petróleo crudo con el que ha estado en contacto. La composición de los líquidos de gas natural obtenidos mediante la condensación de estos componentes se determina en gran parte por la composición del crudo. La gasolina natural y los líquidos del gas natural son ahora materias primas principales para la petroquímica. La isomerización de la gasolina natural produce grandes cantidades de isobutano e isopentano que luego se hacen reaccionar con olefinas ligeras como el butileno para obtener gasolina alquilada de alto poder antidetonante.

Debido a la demanda de combustible de alto octanaje (antidetonante), que se obtiene fácilmente de los líquidos de gas natural, y por la demanda continua de materias primas para la petroquímica, a casi todo el gas natural se le despoja de su material condensable. Los componentes individuales se separan por (1) absorción con refrigeración, (2) destilación a baja temperatura, (3) adsorción o (4) uno de los nuevos procesos de separación por membrana. Un proceso de refrigeración planeado para separar etano, propano y gas natural con un alto porcentaje (80 + %) de recuperación de etano se muestra en la figura 37.3. Durante la década de 1970 se construyeron muchas plantas extremadamente grandes (6×10^7 m^3/día), pero ahora se están considerando plantas más pequeñas (4×10^6 m^3/día) y aún pueden ser prácticas plantas más chicas.

[17] *World Energy Outlook*, op. cit.

[18] Campbell, *Gas Conditioning and Processing*, 4th ed., 2 vols., Petroleum Publ. Co., Tulsa, Okla., 1976.



Alimentación de gas natural	$2.83 \times 10^7 m^3$ std/día	Agua de enfriamiento	$19 m^3$/min
Aceite agotado (100 peso mol.)	$38 m^3$/min	Mano de obra	60 hrs hombre/día
Gas combustible	$8.49 \times 10^5 m^3$/día	Productos líquidos	1.32×10^7 L/día
Energía eléctrica	25 200 MJ		

Fig. 37.3. Planta de gas natural (alta recuperación de etano) operado con absorción y refrigeración con propano. (*M. W. Kellogg Co.*)

empleando separación por membrana. Plantas como éstas operan de −35 a −45°C y emplean propano como refrigerante. Los procesos de absorción se utilizan ahora menos que antes, aunque algunos se usan en combinación con la destilación fraccionada a bajas temperaturas. El gasoil de baja volatilidad absorbe selectivamente los componentes de mayor peso molecular, que después se pueden separar por destilación. Se pueden emplear adsorbentes de carbón activado o materiales similares que se pueden regenerar mediante oscilaciones de calor o presión. Los procesos de separación por membrana, aunque no están totalmente desarrollados, utilizan la difusión a través de las membranas para efectuar la separación.

Gases de refinería. El mayor volumen de gases que se genera en la refinería durante la descomposición de los crudos viene de las unidades de desintegración. A diferencia del gas natural, éstos contienen cantidades importantes de olefinas; si se mantienen temperaturas y presiones bajas, se pueden recuperar y emplear para la fabricación de productos petroquímicos. Los procesos de separación son similares a los empleados para los líquidos de gas natural.

Gases licuados de petróleo. (GPL). Para zonas que no se encuentran adyacentes a líneas de gas, el gas comprimido en cilindros, llamado gas embotellado constituye un combustible excelente y conveniente. El propano, con un peso molecular menor que el butano, requiere una presión más alta dentro del cilindro pero ambos se

aíslan y se venden como combustible doméstico y para motores de combustión interna barato y eficiente. El GPL es competitivo con casi todos los combustibles que se emplean actualmente.

PRODUCTOS DE REFINERÍA

Precursores de los petroquímicos

Cuando cambian los mercados, hay una constante alteración en los materiales empleados para la fabricación de productos petroquímicos. Se puede llevar a cabo casi cualquier síntesis que se desee; el problema es hacerlo a bajo costo y con el equipo disponible. La tabla 37.5 muestra las operaciones unitarias necesarias. Antes se utilizaba extensamente el acetileno para la fabricación de productos petroquímicos, pero como es difícil de fabricar y almacenar, ahora el etileno es la materia prima principal para la síntesis de petroquímicos.[19] Los precursores son materiales reactivos fabricados generalmente por la descomposición de las moléculas más grandes de las materias primas. El etileno se está fabricando actualmente a partir de LNG, nafta, gasoil, combustible diesel, etano, propano y butano, y el carbón es una posibilidad que pronto se

[19]Kniel, Winter, and Stork, *Ethylene—Keystone to the Petrochemical Industry,* Marcel Dekker, New York, 1980; Brumm, How Will They Feed the Ethylene Plants of the 1990's? *Chem. Bus.*, October 20, 1980, p. 19.

Tabla 37.5 Operaciones unitarias para la separación de olefinas y aromáticos para precursores de petroquímicos

Operación	Basado en diferencias en:	Producto
Vapor-líquido		
Destilación	Presión de vapor	Etileno de etano
Destilación extractiva	Polarizabilidad	n-butenos de butanos
Destilación azeotrópica	Polarizabilidad	Tolueno de aromáticos
Absorción	Solubilidad	Etano de metano
Líquido-líquido		
Extracción con disolventes	Solubilidad	Benceno de alifáticos
Líquido-sólido		
Cristalización	Punto de fusión	*p*-de otros xilenos
Cristalización extractiva	Formación de clatratos*	*n*-parafinas de otros hidrocarburos
Encapsulación	Formación de clatratos	*m*-xileno
Adsorción en mallas moleculares	Adsorción en superficie o poro	*n*-parafinas de isoparafinas
Vapor-sólido		
Adsorción sobre mallas moleculares	Adsorción en superficie o poro	Etileno o etano

* Los clatratos se separan principalmente por tamaño y forma molecular.
NOTA: Además de las diferenciales en propiedades físicas tabuladas aquí, se emplean diferenciales químicos, por ejemplo velocidades de reacciones químicas reversibles o equilibrios químicos, por ejemplo, la separación de butadieno puro de buteno, mediante reacción con sales cuprosas.

explorará, habiéndose realizado ya algunas pruebas con carbón licuado. Los principales precursores son:

Acetileno	Propileno	Benceno	Xilenos
Etileno	Buteno	Tolueno	Naftalenos

La producción de *acetileno* se estudia en el capítulo 7.

La fabricación de *etileno* a partir de destilados, gas natural o gases líquidos se muestra en el diagrama de flujo generalizado de la figura 37.4. Éste es el material orgánico de mayor volumen. Las condiciones para su manufactura se encuentran en algún lugar entre los que generalmente se piensan que son de refinería y los que se encuentran en la producción química. Se han construido plantas extremadamente grandes y se continúan construyendo; algunas tienen una capacidad de producción hasta de 7 × 10^8 kg/año. En 1980, el 57% del etileno producido fue a partir de NGL; para el año de 1990 se espera que la materia prima será de 60% de hidrocarburos ligeros y 40% de productos de refinería.[20] El material que va a ser procesado (craqueado o desintegrado) se diluye con un gas inerte (generalmente vapor) a más o menos 925°C con un tiempo de residencia de 30 a 100 min obteniéndose un producto mixto que debe fraccionarse para que sea útil. Los gases se enfrían rápidamente, se deshidratan y se fraccionan para rendir componentes individuales de alta pureza y algún material indeseable que se recircula. La variación en la materia prima y las condiciones de operación alteran la composición del producto, por ejemplo, se podría obtener butileno o propileno

[20] Kniel, op. cit.

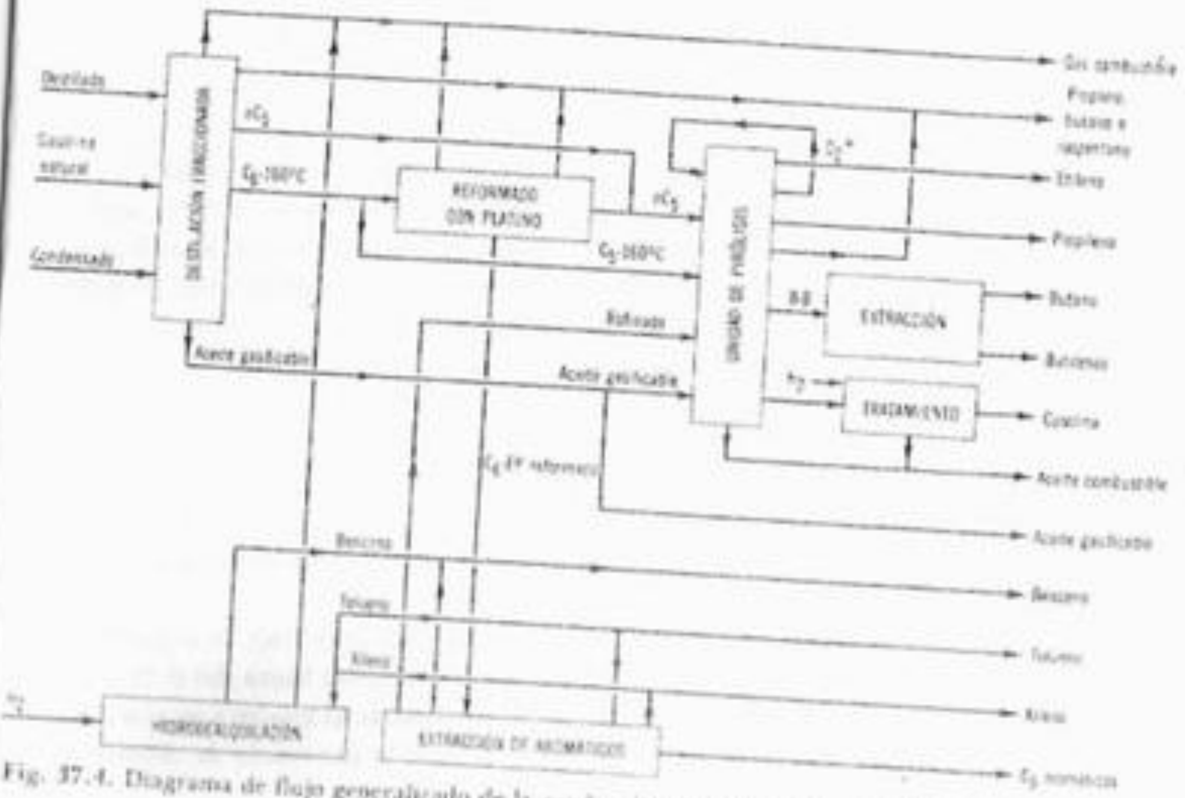


Fig. 37.4. Diagrama de flujo generalizado de la producción de petroquímicos. (M. W. *Kellogg Co.*)

como producto primario, si así se desea. El diagrama de flujo de la figura 37 muestra la manufactura a partir de gas de refinería con el análisis porcentual siguiente: metano, 25; hidrógeno, 19; etano, 15; etileno, 7; propano, 12, y propileno, 6, y remanente es N_2, CO, CO_2, H_2S y algunos hidrocarburos mayores. Hay que añadir éstos el LPG, gasolina ligera y etileno de recirculación. La producción de etileno en 1982 fue de 13.6 × 10^9 kg/año, pero la capacidad de fabricación era de 18.6 × 10 kg/año. Mucha de la capacidad no utilizada se dispuso para usar nafta o gasoil, que se han vuelto mucho más costosos que los hidrocarburos ligeros como una fuente para obtener etileno.

Un craqueo de corta duración y alta severidad de nafta, produjo[21] una mezcl conteniendo (en porcentajes) hidrógeno, 1.2; metano, 15.2; acetileno, 1.3; etileno 31.8; etano, 1.2; propadieno, 1.2; propileno, 11.6; propano, 0.3; butadieno, 4.7; bu tileno, 2.2, y líquidos C_5, 27.7.

Los aumentos en el costo de los materiales ligeros y la demanda de naftas para otros usos han hecho que se le dé mayor atención[22] al uso de fracciones como gasoil que se encuentran en abundancia en el mercado. Tanto en Estados Unidos como en otras parte, se han realizado experimentos amplios que muestran que la producción de olefinas a partir de materiales pesados y aun de crudos pesados es posible y se llevará a cabo cuando las posibilidades económicas lo permitan.

El *propileno*[23] se produce raramente excepto como un coproducto con el etileno. El craqueo con vapor del etileno produce la mayor parte del propileno, y casi todo se utiliza en la producción de polímeros. El resto, utilizado principalmente para producción química viene de los craqueadores catalíticos de lecho fluido de las refinerías de petróleo. El propileno de refinería encuentra su mayor empleo en la alquilación. La

[21] Prescott, Pyrolysis Furnace Boosts the Ethylene Yield by 10–20%, *Chem. Eng.* **82** (14) 52 (1975).

[22] Baldwin and Kamm, ACR Process for Ethylene, *Chem. Eng. Prog.* **79** (1) 68 (1983); Fujita et al., Olefins from Heavy Oils, *Chem. Eng. Prog.* **79** (1) 76 (1983).

[23] Spitz, Propylene—Key Question of the Future, *Chem. Eng. Prog.* **71** (11) 13 (1976).

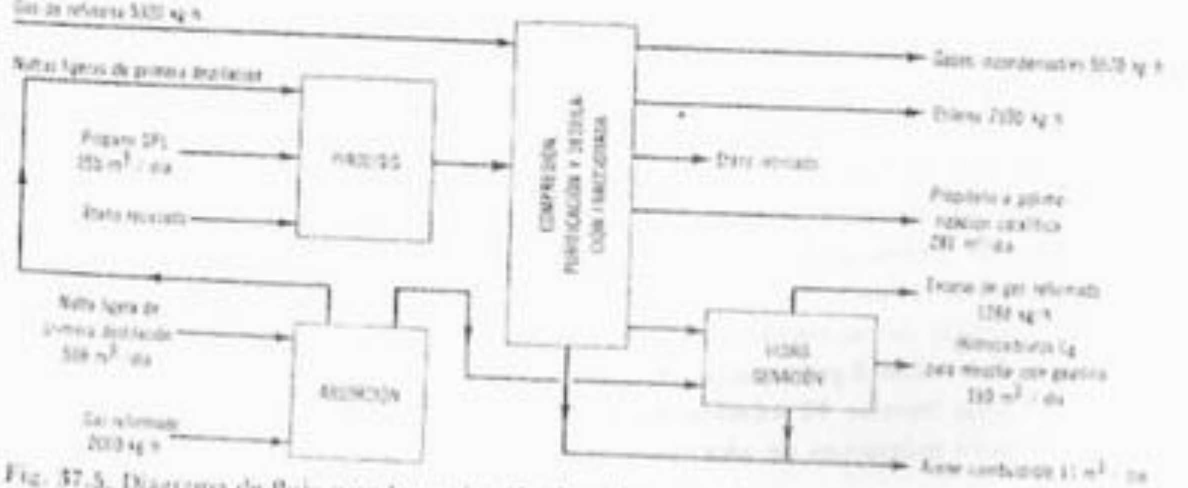


Fig. 37.5. Diagrama de flujo para la producción de etileno y propileno a partir de gases de refinería (*Chem. Eng.* y M. W. *Kellogg Co.*)

Tabla 37.6 Producción en Estados Unidos de aromáticos basados en petróleo (en millones de kilogramos por año)

Producto	1974	1976	1977	1978	1980
Benceno	4 679	4 467	4 562	4 774	6 510
Tolueno	2 977	3 245	3 317	3 428	3 308
Xilenos	2 760	2 489	2 796	2 915	3 154
Naftaleno	91	255	69	71	46
Otros aromáticos y naftalenos	1 551	1 991	1 434	1 874	1 815
Gran total	12 058	12 447	12 178	13 062	14 813

Según datos anuales de U.S. International Trade Commission.

producción en 1982 fue de 7.3×10^9 kg/año con una capacidad instalada de 10.4×10^9 kg/año.

Generalmente pensamos que los *aromáticos* son derivados de la hulla, pero la cantidad que se obtuvo de esa fuente en 1980 fue casi insignificante, 4% del benceno, 0.9% del tolueno y solamente 0.1% de xilenos. La tabla 37.6 nos presenta estadísticas para la producción en Estados Unidos, y la figura 37.6 nos indica la relación entre los usos y las fuentes. El benceno se puede obtener mediante la deshidrogenación de ciclohexanos sustituidos, mediante *aromatización* del metilciclopentano, y por la *desmetilación* de tolueno o xilenos. La demanda de aromáticos es enorme y se están buscando catalizadores con el fin de producir más BTX (benceno-tolueno-xileno) para productos químicos y combustibles de alta calidad. El tolueno se puede recuperar de algunos materiales, pero la mayor parte se hace por deshidrogenación de nafta; por ejemplo, se deshidrogena el metilciclohexano para obtener tolueno. Éste aún se puede desmetilar para obtener bencenos, si así se desea.

El *naftaleno* se utiliza en cantidades menores que los aromáticos ligeros, pero ya que se emplearon 2×10^7 kg en 1981, su consumo dista de ser trivial. Hay seis plantas en Estados Unidos que tienen una capacidad combinada de 3.13×10^7 kg/año. La desalquilación de una corriente selecta de reformado utilizando un catalizador de carburo de cromo-aluminio con una exposición de 10 segundos de un producto que es más puro que el que se forma a partir de alquitrán de hulla. El proceso Hydeal de la Ashland Oil Co. es uno de los que se emplean.

DESTILADOS LIGEROS. Las fracciones que generalmente se consideran como destilados ligeros son la gasolina para avión, la gasolina para motor de automóvil, naftas, disolventes de petróleo, combustibles para aviones de propulsión a reacción y queroseno. Casi ninguna refinería produce todo. La gasolina es el producto más importante, y alrededor del 45% del crudo procesado se utiliza para gasolina. Cuando la relación de compresión de un motor es relativamente alta, el combustible puede detonar en el cilindro causando ruidos (golpeteo), pérdida de potencia y finalmente daños a la máquina. Los hidrocarburos, tanto de cadena ramificada como aromáticos, reducen mucho la tendencia de un combustible a causar golpeteo. El *n*-heptano golpetea fuertemente; el 2,2,4-trimetil pentano (antes conocido como iso-octano) es un combustible antigolpeteo muy bueno. El *número de octano*, medida de la aceptabilidad de un combustible para máquinas de alta compresión, es el porcentaje de iso-octano que,

Fig. 37.6. Interrelaciones entre precursores de gas natural, cortes de petróleo y hulla. (*Marshall Sitting.*)

cuando se añade al *n*-heptano, golpetea en una máquina especial de prueba con la misma intensidad que el combustible que se está probando. Algunas sustancias, como el tetraetilo de plomo (TEP) y el tetrametilo de plomo (TMP) se pueden añadir a la gasolina en muy pequeñas cantidades para elevar mucho el número de octano. Debido a las dudas sobre la seguridad del plomo en el medio ambiente, estos útiles aditivos ahora se están restringiendo o limitando. Se puede lograr una combustión más limpia añadiendo detergentes al sistema de admisión.

La gasolina para avión se vende generalmente en dos tipos, de 100 octanos y de 80 octanos, con mayor demanda para el de 100 octanos. Se conocen algunos compuestos o mezclas que tiene su número de octano superior a 100, o se combinan como si tuvieran números por arriba de 100, así que el gasavión es una mezcla de gasolina craqueada catalíticamente, alquilato de alta calidad y TEP.

La cantidad de azufre que se puede permitir en la gasolina con fines de seguridad es debatible, pero el azufre es siempre indeseable. Concentraciones hasta del 0.2% no causan corrosión importante, pero los reglamentos suelen limitar al azufre a más o menos 0.1%. La eficacia del TEP se reduce rápidamente con la presencia de azufre o compuestos de azufre.

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS
BIBLIOTECA
CIUDAD UNIVERSITARIA

Cuando la Environment Protection Agency (EPA) redujó el plomo (como TEP) permisible en algunas gasolinas y requirió que se eliminara de casi todas, las refinerías se enfrentaron con un problema difícil. La cantidad de constituyentes de cadena ramificada y aromáticos en la gasolina normal debía ser aumentada para mantener un antidetonante alto despues de que se eliminó el plomo. El problema se resolvió utilizando un craqueo más intenso, y añadiendo algunos elevadores del octanaje como el metil terciario butil éter (MTBE), metanol y etanol. Esto continúa siendo un problema para los proveedores de gasolina.

Originalmente, el color blanco agua en la gasolina indicaba una destilación de buena calidad, pero esto ya no es cierto desde hace casi 50 años. Los consumidores aún prefieren productos claros y sin color, pero es caro e inútil producirlos. Ahora se añaden colorantes solubles en aceite para dar color uniforme e identificar la compañía de la cual procede el combustible.

El término *nafta* se aplica a materiales con puntos de ebullición entre los de la gasolina y el queroseno. Hay cierto número de naftas especiales, por ejemplo, la nafta para barnices y pinturas (VM&P, *varnish maker's and painter's naphtha*), disolventes para lavado en seco, disolventes para hule, etc. Algunas naftas se utilizan para producir etileno, pero el costo es elevado y este uso está disminuyendo. Con fines militares se utiliza un combustible para aviones de propulsión a reacción basado en nafta conocido como JP-4.

El *queroseno* se empleó originalmente para lámparas y calefacción del hogar, pero casi todo se utiliza ahora como combustible para aviones a reacción.

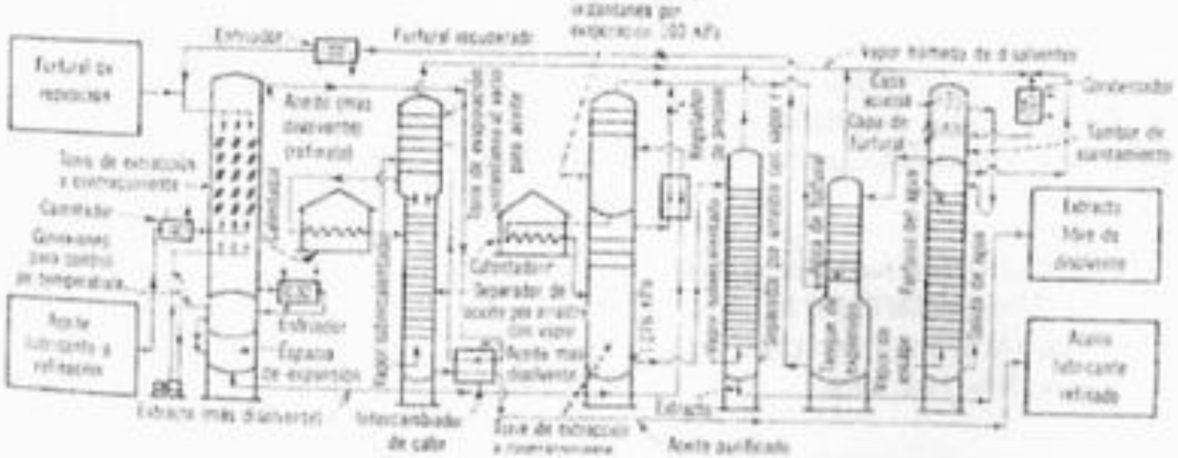
DESTILADOS INTERMEDIOS. Se incluyen entre ellos el gasoil, los aceites ligeros y pesados para calefacción doméstica, los combustibles diesel, y destilados que se utilizan para producir más gasolina por desintegración. Estos destilados se utilizan principalmente como combustibles para camiones pesados, ferrocarriles, pequeñas embarcaciones comerciales, plantas generadoras de energía eléctrica de emergencia y para demandas máximas, equipos agrícolas, y donde se necesite diesel para producir potencia. Los hornos domésticos para calefacción emplean estos destilados. Se utilizan para "cortar" el asfalto, es decir, para hacerlos menos viscosos. El nombre "gasoil" se originó por el empleo para producir luces que mejoraran el valor de iluminación del gas manufacturado; este uso ya desapareció. Los tipos más pesados son especialmente adecuados para producir gasolina para motores de combustión interna por medio de craqueo o desintegración. Se obtienen rendimientos de gasolina tan altos como 1.08 t/L de destilado alimentado. El volumen mayor es para el combustible diesel.

ADITIVOS PARA PRODUCTOS DE PETRÓLEO.[24] Las dudas sobre su efecto en el medio ambiente ha reducido el empleo de aditivos que muchas veces producen mejoras considerables al añadir muy pequeñas cantidades. En 1972, el uso de TEP/TMP fue de más de 440×10^6 kg, mas para 1982 había caído a 143×10^6 kg y se calculó que descendería a 91×10^6 kg en 1986. Las gasolinas sin plomo requieren más alquilatos y reformados para mantener su calidad. Los organofosfatos reducen los depósitos en la cámara de combustión, pero su empleo también está restringido. Se usan inhibidores de corrosión, y en algunos casos antioxidantes para estabilizar las olefinas y diolefinas, lo que reduce la producción de gomas y barnices en la máquina. Se añaden detergentes a la gasolina y a los aceites lubricantes para promover la limpieza. Algunas gasolinas tienen más de doce componentes. Los motores diesel no golpetean de la misma manera que los de gasolina, pero se utiliza un número de *cetanos* para medir la calidad del combustible y se utilizan alquil nitratos para mejorarlos

[24]Miles, *Chemical Additives for Fuels*, Noyes, Park Ridge, N.J., 1982, Ranney, *Corrosion Inhibitors*, Noyes, Park Ridge, N.J., 1976, Fuel and Lubricant Additives, I and II, *Lubrication* 63 (1 and 2), Texaco Co., 1977; Satriana (ed.), *Synthetic Oils and Lubricant Additives since 1979*, Noyes, Park Ridge, N.J., 1982

DESTILADOS PESADOS. Éstos se convierten en aceites lubricantes,[25] aceites pesados para diversos combustibles, ceras, y para alimentar los reactores de craqueo. Aceites lubricantes de alta calidad se pueden obtener fácilmente a partir de petróleos de base parafínica, pero la mayor parte de los petróleos son de base mixta o nafténica, y se requiere refinación con disolventes para producir lubricantes de buena calidad. La Society of Automotive Engineers (SAE) ha clasificado a los aceites lubricantes por medio de un sistema basado en la viscosidad, el cambio de viscosidad con temperatura y condiciones críticas de trabajo. Estos números se utilizan generalmente en Estados Unidos para seleccionar y clasificar los aceites. Un proceso por extracción con disolventes para mejorar la calidad de los aceites lubricantes se puede ver en la figura 37.7, y la eliminación de asfaltos con propano se muestra en la figura 37.8. Se emplean mucho los aditivos para mejorar la calidad de los lubricantes; entre aquéllos podemos mencionar antioxidantes, detergentes, antiespumantes, mejoradores del índice de viscosidad, agentes para resistir presiones extremas y agentes antidesgaste. La viscosidad, el punto de vaciado, la emulsibilidad, el punto de inflamación y la resistencia a la formación de lodos, son propiedades importantes de los lubricantes y por lo general se determinan mediante pruebas tecnológicas delineadas y estandarizadas por la American Society for Testing and Materials (ASTM). Lubricantes sintéticos,[26] no derivados directamen-

[25]Gillespie, Manley, and DiPerna, Making Lube Oils, *CHEMTECH* 8 (12) 750 (1978).
[26]Synthetic Lubricants Poised for Big Growth, *Chem. Eng. News* 58 (21) 12 (1980).



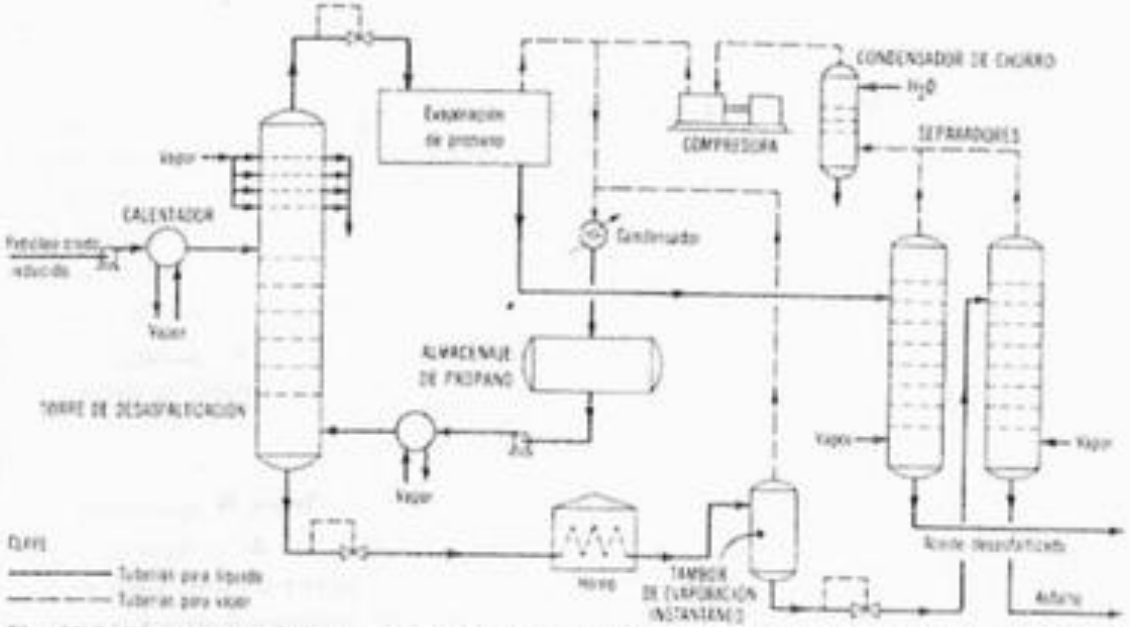


Fig. 37.8. Diagrama de flujo para desasfaltizar aceite lubricante-proceso Kellogg de torre. (M. W. Kellog Co.)

te del petróleo, están apareciendo en el mercado y se utiliza mucho aceite que se vuelve a refinar.[27]

Las ceras refinadas[28] se emplean en la industria, principalmente para tratar papeles, sobre todo para los envases de cartón destinados a la leche. Aun cuando hay muchos empleos para las citadas ceras, las sintéticas han limitado severamente el campo. Las ceras se suelen separar de las fracciones de punto de ebullición cercano, luego se aíslan y se purifican por cristalización y sudación. Se utiliza tratamiento con ácido o percolación a través de arcilla para mejorar el color.

Los destilados pesados se emplean como combustible bunker para embarcaciones y plantas de energía eléctrica estacionarias grandes, pero todos los usos de los destilados pesados están declinando y la tendencia es utilizarlos en el craqueo, desintegrarlos severamente en unidades de carbonización (unidades de craqueo que producen coque como un subproducto) y convertirlos en productos para los cuales hay mayor demanda y mejor precio. El contenido de azufre determina el valor de los crudos destilados pesados, y debe ser muy bajo para que el producto sea fácilmente vendible.

RESIDUOS. Algunos componentes no tienen la volatibilidad suficiente para poder ser destilados, aun al vacío. Entre éstos se hallan el asfalto, el aceite combustible residual, el coque y el petrolato. Estos materiales de difícil venta son subproductos del proceso de refinería, y aunque algunos de ellos son extremadamente útiles, la mayor parte son difíciles de vender y son relativamente incosteables. El coque de petróleo se emplea comercialmente para fabricar electrodos, en la fabricación de carburo de calcio y de cerámicas y en pinturas. El asfalto[29] encuentra un mercado disponible como material para pavimentación de carreteras, para impermeabilizar estructuras y para techos. Antes, la mayor parte del asfalto provenía de los depósitos en Trinidad, que aún están en producción. Ahora, casi todo se obtiene de residuos de crudos. Las propiedades del asfalto se modifican marcadamente calentándolo y oxidándolo parcialmente mediante soplado de aire. El material resultante se conoce como asfalto oxidado, y es más viscoso y menos manejable que el asfalto ordinario. Se utiliza para impregnar fieltros para techos y para enlechado de impermeabilización. El asfalto duro también se utiliza para aglutinar briquetas.

Las *grasas*, un grupo distinto de materiales, se agrupan en tres categorías:

1) Mezclas de aceite mineral y lubricantes sólidos.
2) Aceites minerales espesados con jabones metálicos.
3) Combinaciones de ceras, grasas, aceites resinosos y breas.

Los productos químicos derivados del petróleo, conocidos como petroquímicos,[30] se obtienen de petróleo y gas natural. La producción de algunos de ellos es muy grande, y más de 1000 productos orgánicos se derivan del petróleo (Cap. 38). Como ejemplos podemos mencionar el negro de humo, el butadieno, el estireno, el etilenglicol, el polietileno, etc.

PROCESAMIENTO O REFINACIÓN

La refinación es una operación de bajo costo comparada con la mayor parte de los procesos químicos. El costo del crudo era antes mucho más bajo que ahora, pero la Organización de Países Exportadores de Petróleo (OPEP) casi decuplicó el precio. Las ganancias de las refinerías han sido bastante moderadas considerándolas como porcentaje del costo de la inversión en activo fijo, comparadas con otras fases de la industria química. Considérese el costo de distribución de un litro de gasolina en California en 1982:

Costo del crudo (árabe)	21.4 centavos
Para la gasolina	
Precio de mayoreo	25.1 centavos
Impuesto sobre consumo estatal y federal	2.9
Transporte y almacenaje	1.6
Impuesto estatal sobre la venta	2.1
Margen del detallista	3.2
Precio al menudeo en la bomba	34.9

(34.9 centavos/l. = \$1.30 dólares por galón U.S.)

[27] Bright Prospects for Used-Oil Refiners, *Chem. Eng.* **86** (16) 28 (1979); Reynolds et al., From Oil Oil, *CHEMTECH* **9** (10) 628 (1979).

[28] Wax, *Chem. Week* **101** (15) 61 (1967); Bennett, *Industrial Waxes*, 2d ed., 2 vols., Chem. Publ. Co., New York, 1976.

[29] Chilingarian and Yen (eds.), *Bitumens, Asphalts, and Tar Sands*, Elsevier, New York 1978; ECT, 3d ed., vol. 3, 1978, p. 284.

[30] Rudd, Saeed, Trevino, and Stadtherr, *Petrochemical Technology Assessment*, Wiley-Interscience, New York, 1981; Hatch and Matar, *From Hydrocarbons to Petrochemicals*, Gulf, Houston, Tex., 1981; Maisel, Trends in the Petrochemical Industry, *Chem. Eng. Prog.* **76** (1) 17 (1980).

La refinación tiene dos ramas principales: procesos de separación y procesos de conversión. En el campo de conversión hay literalmente cientos de procesos en uso, muchos de ellos patentados. En una refinería determinada que procesa el mismo crudo, hay que hacer cambios diarios para estar de acuerdo con los cambios del mercado y modificar los parámetros del aparato de conversión. En el resto de este capítulo se indicarán los procesos más importantes, sus principios generales, así como las aplicaciones en que se pueden utilizar. Ninguna refinería operará todos los días exactamente como se señala, pero todas las refinerías operarán siguiendo las líneas básicas que se indican.

Las primeras refinerías separaban los componentes del petróleo en fracciones vendibles mediante algún tipo de destilación. Después seguía algún tratamiento químico o térmico para mejorar la calidad del producto crudo obtenido. Alrededor de 1912, la demanda de gasolina empezó a exceder el suministro, y finalmente se encontró que la aplicación de calor y presión a las fracciones más pesadas, indeseables, convertían las moléculas grandes en otras más pequeñas dentro de los límites de los puntos de ebullición de la gasolina. Este proceso, realizado en un alambique a presión, se conoce como craqueo o desintegración, y con él se obtiene una gasolina de mejor calidad porque hay más olefinas e hidrocarburos de cadena ramificada en el producto que en la gasolina de la primera corrida de destilación. Este proceso, mejorado con la inclusión de catalíticos activos y en los métodos de procesado, continúa siendo el proceso químico de mayor importancia que se utiliza actualmente. Otras conversiones químicas se realizan también en muy gran escala, pero menor. Entre ellas están la alquilación, la isomerización, la hidrogenación, la polimerización, el reformado y la deshidrogenación.

Las refinerías eran unidades intermitentes con destiladoras cilíndricas con fuego bajo la concha operados como unidades de "descabezado".[31] Ahora, la práctica casi universal consiste en bombear aceite continuamente a través de calentadores del tipo de destiladores de tubos o tuberías y separar los componentes en columnas continuas de destilación fraccionada, para obtener muchas fracciones entre gas y asfalto. A la primera separación siguen varios procesos de conversión concebidos para elevar al máximo los rendimientos de los productos más rentables y de mayor venta. Esto significa generalmente el rendimiento máximo de la gasolina. Técnicamente, sería posible convertir todo el crudo en gasolina, pero el costo sería prohibitivo.

CAMBIOS DE ENERGÍA. Durante muchos años, el costo de la energía para la refinación ha sido el costo más importante. La conservación de calor ha sido objeto de estudios concentrados, y debido al rápido aumento en el costo de la energía, este estudio se ha intensificado. Las grandes necesidades de la creciente industria petrolera ha conducido al estudio cuidadoso del flujo de fluidos, transmisión de calor, y las propiedades de las fracciones del petróleo. La industria ha generado muchos datos científicos y la mayor parte de ellos se han puesto ha disposición de la comunidad científica. El empleo en gran escala de instrumentos y sistemas de control fue empleado por primera vez en las refinerías que ahora utilizan mucho el control digital directo (CDD), un sistema de computación diseñado para optimizar las variables.

[31] El "topping" (descabezado) es la eliminación de los componentes más volátiles, quedando "crudo reducido" como residuo.

PROCESOS DE SEPARACIÓN. Las operaciones unitarias que se emplean en la refinación de petróleo son las más simples y comunes, pero las interconexiones e interacciones pueden ser complejas. La mayor parte de las unidades principales se conocen como destiladoras. Una destiladora de crudo consta de intercambiadores de calor, un horno, una torre de destilación fraccionada, columnas para arrastre con vapor, condensadores, enfriadores y elementos auxiliares. Por lo general hay tanques para almacenamiento temporal en la unidad, con frecuencia hay grandes tanques de tratamiento, utilizados para mejorar el color y eliminar componentes indeseables, sobre todo el azufre; tanques para combinar y mezclar; tanques para recibir y almacenar petróleo crudo; un sistema de recuperación de vapor; sistemas para control de incendios y derrames, y otros sistemas auxiliares. Para completar la refinería, generalmente se tiene una sala de calderas y un sistema de generación de energía eléctrica. Un cuarto de control con instrumentos para medir, registrar y controlar forma el corazón del sistema y permite realizar balances de material y de calor. Una de las principales funciones de los instrumentos es permitir la contabilidad exacta de los materiales y los insumos enviados. Muchos de los sistemas de control están ahora conectados a computadoras que efectúan los cálculos en forma rutinaria.

Las siguientes operaciones unitarias se emplean extensamente en la sección separativa:

1. ***Flujo de fluidos.*** El flujo de fluidos es una operación que no puede permitir ninguna falla inesperada porque se podrían causar incendios y explosiones.
2. ***Transmisión de calor.*** Los coeficientes de transmisión cambian diariamente porque se van formando incrustaciones. Las torres de enfriamiento se vuelven menos eficaces con el tiempo. Las plantas modernas comparan diariamente las condiciones de los intercambiadores contra los registros de las computadoras.
3. ***Destilación.*** Originalmente azaroso, el estudio hecho por la industria y las universidades revelaron las variables de proceso que ahora se pueden planear y utilizar con computadoras. Las corrientes laterales que salen de las columnas contienen productos ligeros volátiles indeseables que por lo general se eliminan en pequeñas torres auxiliares mediante arrastre con vapor. Los medios de contacto en las torres eran antes simples empaques o cachuchas de burbujeo, pero ahora consisten en una variedad de empaques con bandejas especiales concebidas para reducir la caída de presión y aumentar el contacto entre vapor y líquido.

Cuando la diferencia en volatilidad entre los componentes es demasiado pequeña para lograr la separación en una torre de tamaño razonable, se utilizan modificaciones de destilación sencilla. Cuando se añade un disolvente de baja volatilidad para reducir la volatilidad de uno de los componentes, la operación se conoce como destilación extractiva. Los butenos se separan de los butanos utilizando este principio con furfural como extractante. Cuando se emplea un agente de arrastre de alta volatilidad, el proceso se llama destilación azeotrópica. La destilación para producir alcohol anhidro a partir de una solución al 95% emplea benceno para romper la mezcla azeotrópica (Cap. 31), y se puede separar tolueno de alta pureza utilizando metil etil cetona como agente de arrastre.

4. ***Absorción.*** Se emplea casi siempre para separar productos con alto punto de ebullición de gases. El gasoil se utiliza para absorber la gasolina natural de los gases

sultado del calentamiento por el sol se envían también a una planta de absorción para fines de recuperación. El arrastre por vapor se utiliza generalmente para recuperar los hidrocarburos ligeros absorbido y restaurar la capacidad de absorción del gasoil.

5. ***Adsorción.***[32] Se utiliza para recuperar materiales pesados de los gases. El carbón activado y las mallas moleculares pueden seleccionar los materiales recuperables mediante la forma molecular, así como el peso molecular: esto puede ser muy útil. Se puede ahorrar energía utilizando un proceso de adsorción con variación de presión en donde el material se libera del adsorbente al cambiar la presión del sistema.

6. ***Filtración.*** La filtración se utiliza para recuperar la cera precipitada de destilados que la contienen. Si la torta fría se calienta lentamente, los aceites de bajo punto de fusión sales (exudan) de la torta y así se purifican. La filtración en presencia de arcillas se conoce como filtración por contacto y se ha empleado mucho para la decoloración de las diferentes fracciones. Los tipos de filtros se estudian en la obra de Perry.

7. ***Cristalización.*** Antes de la filtración, las ceras se deben cristalizar para formar cristales de tamaño adecuado mediante enfriamiento y agitación. Las ceras indeseables en los aceites lubricantes se eliminan y se convierten en ceras microcristalinas comerciales. El *p*-Xileno se puede cristalizar y separar de otros materiales C_8 por cristalización diferencial. En muchos casos esta operación es lenta y costosa.

8. ***Extracción.***[33] La extracción es la recuperación de un componente disolviéndolo selectivamente en un líquido, procedimiento que es muy importante en la preparación de aceites lubricantes de alta calidad. Materiales de bajo índice de viscosidad (aquellos cuya viscosidad cambia rápidamente con la temperatura), ceras, cuerpos colorantes y compuestos de azufre se eliminan de esta manera (Fig. 37.7). Una agitación adecuada debe ser seguida de una separación rápida y limpia de las dos capas líquidas. Si hay un disolvente adecuado, la mezcla se separa en dos capas, una llamada *extracto*, generalmente rica en disolventes, que contiene las impurezas; la otra, llamada el refinado, debe contener el compuesto deseable y muy pocos disolventes.

Un proceso[34] ha sido introducido recientemente para extraer asfalto de los residuos como por ejemplo, pentano, permitiendo que dichos residuos se utilicen como alimentación de los craqueadores catalíticos.

El procedimiento que se utiliza cuando se tratan aceites lubricantes con furfural se muestra en la figura 37.7, y tiene la siguiente secuencia:

Extracción continua a contracorriente con furfural a 50-140°C, dependiendo de la alimentación empleada.

Separación continua del refinado del extracto.

Recuperación del furfural por evaporación del refinado.

[32]Breck, Advances in Adsorption, *Chem. Eng. Prog.* **73** (10) 44 (1977); Broughton, Bulk Separations via Adsorption, *Chem. Eng. Prog.* **73** (10) 49 (1977).

[33]King, *Separation Processes*, McGraw-Hill, New York, 1971; Treybal, *Solvent Extraction*, 2d ed., McGraw-Hill, New York, 1963; Hanson (ed.), *Recent Advances in Liquid-Liquid Extraction*, Pergamon, Oxford, 1971.

[34]Novel Solvent Recovery Enhances Residuum Upgrading, *Chem. Eng.* **88** (24) 69 (1981).

Arrastre con vapor para eliminar las últimas trazas del furfural del refinado.

Recuperación del furfural mediante destilación atmosférica y a presión del extracto.

Arrastre con vapor para liberar el extracto del disolvente.

Destilación fraccionada del furfural húmedo recuperado para obtener un disolvente seco que se pueda volver a utilizar.

La pérdida de disolvente, furfural, se puede reducir a menos del 0.03% del disolvente recirculado si el sistema opera bien. Otros disolventes empleados para procesar aceites incluyen propano, MEK, dióxido de azufre líquido, ácido cresílico, dicloroetil éter, fenol y nitrobenceno.

PROCESOS DE CONVERSIÓN.[35] Casi el 70% de los crudos procesados en Estados Unido se sujetan a proceso de conversión, en los que tienen lugar mecanismos tanto de ion carbonio como de radical libre. La presencia de catalizadores, la temperatura, y la presión determinan qué tipo predomina. Los siguientes son ejemplos de las reacciones básicas más importantes que tienen lugar:

1. ***Craqueo, desintegración*** (Fig. 37.9 a la 37.12.). La descomposición de las grandes moléculas de hidrocarburo en moléculas más pequeñas se logra mediante la acción del calor o mediante catalizadores. Los catalizadores zeolíticos son comunes; también se emplean otros tipos.

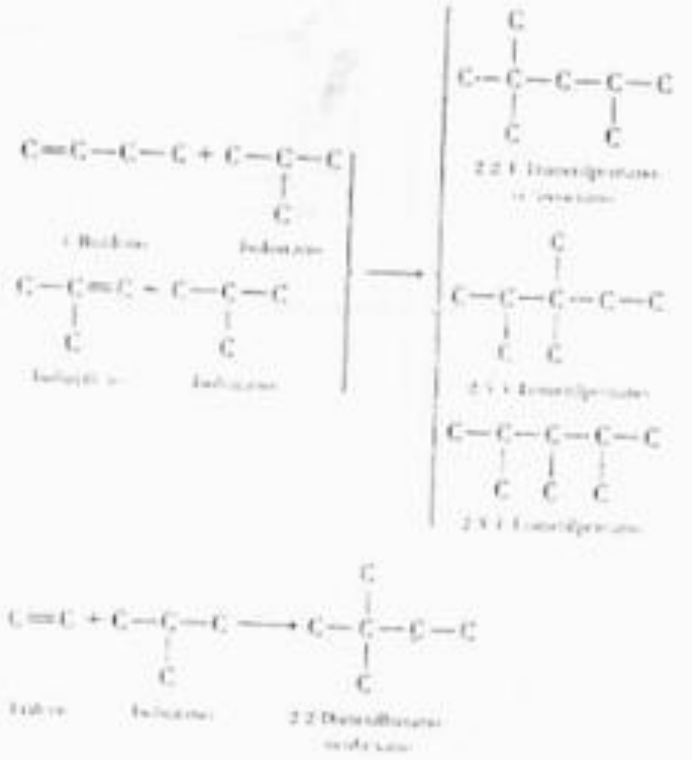
$$\underset{\text{Aceite gasificable pesado}}{C_7H_{15}\cdot C_{15}H_{30}\cdot C_7H_{15}} \rightarrow \underset{\text{Gasolina}}{C_7H_{16}} + \underset{\text{Gasolina (antidetonante)}}{C_6H_{12}{:}CH_2} + \underset{\text{Material de recirculado}}{C_{14}H_{28}{:}CH_2}$$

2. ***Polimerización.*** Es el enlace de moléculas similares; la unión de olefinas ligeras.

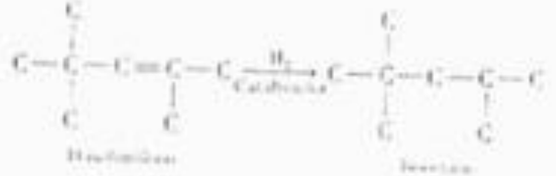
3. ***Alquilación*** (Fig. 37.13). Es la unión de una olefina con un hidrocarburo aromático o parafínico.

Insaturado + isosaturado $\xrightarrow{\text{catalizador}}$ cadena ramificada saturada, por ejemplo alquilación catalítica

[35]1982 Refining Handbook, *Hydrocarbon Process.* **61** (9) 101 (1982).



4. ***Hidrogenación***. Es la adición de hidrógeno a una olefina.

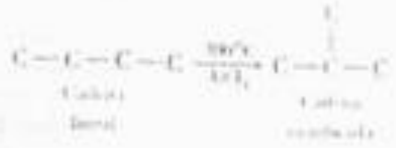


5. ***Desintegración con hidrógeno.***

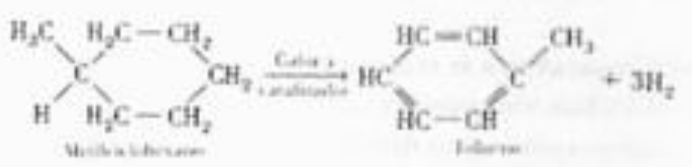
$C_7H_{13}\cdot C_{15}H_{30}\cdot C_7H_{15} + H_2 \rightarrow C_7H_{16} + C_7H_{16} + C_{15}H_{32}$ (no se forman insaturados)

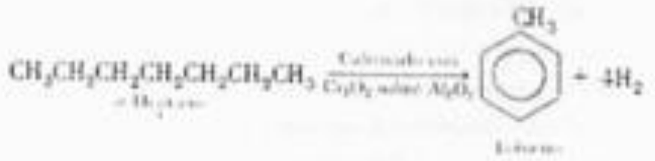
Aceite gasificable pesado — Cadena lineal — Gasolina de cadena ramificada — Material reciclable

6. ***Isomerización***. Es la alteración del arreglo de los átomos en una molécula sin cambiar el número de átomos.



7. ***Reformación o aromatización***. Es la conversión de naftas para obtener productos con número mayor de octanaje. Se parece a la desintegración, pero se utilizan materiales más volátiles. Los catalizadores contienen renio, platino y ...





8. ***Esterificación e hidratación.*** (Cap. 38).

$$C_2H_4 + H_2SO_4 \rightarrow C_2H_5O\cdot HO\cdot SO_2 + (C_2H_5O)_2\cdot SO_2$$
$$C_2H_5O\cdot HO\cdot SO_2 + (C_2H_5)_2O\cdot SO_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_4\text{ dil.} + C_2H_5OH + C_2H_5OC_2H_5$$

CRAQUEO O PIRÓLIS.[36] Cuando se aplica suficiente calor a un hidrocarburo parafínic... en presencia de un catalizador, se desintegra en dos (o más) fragmentos, y uno de el... siempre es una olefina. El tamaño de los fragmentos producidos incluye siempre to... las posibilidades, de modo que se obtendrá una mezcla. Una cantidad importante ... polimerización de las pequeñas moléculas siempre tiene lugar y se forma algo de ca... bono. Las ecuaciones que siguen se tomaron del Nelson[37] y son ejemplos simplificad... ya que la rotura puede ocurrir en cualquier ligadura C-C.

Material cargado $C_7H_{13}\cdot C_{15}H_{30}\cdot C_7H_{13}$ (Aceite gasificable pesado)

↓

Material desintegrado $C_7H_{16} + C_{14}H_{28}{:}CH_2 + C_6H_{12}{:}CH_2$ (Gasolina + Material de reciclado + Gasolina (antidetonante))

↓

Mayor desintegración $C_2H_4 + (C_4H_8{:}CH_2 + C_8H_{18} + C_6H_{12}{:}CH_2)$ (Gas; Gasolina)

$+ CH_2{:}CH\cdot CH{:}CH\cdot CH_3 + C_2H...$ (Materiales formadores de gomas; Gas)

↓

Polimerización $C_2H_6 + (C_4H_8{:}CH_2 + C_8H_{18}) + C_{12}H_{22} + C_2H_4$ (Gas; Brea o reciclado; Gas)

Todas las reacciones de desintegración son endotérmicas y la energía que se requiere ... generalmente elevada. Las reacciones son lo bastante complicadas para que el cálcu... exacto de los calores de reacción sea difícil o imposible. La desintegración ayuda a ... conservación del combustible porque hace posible el empleo eficiente de casi todo ...

[36] ECT, 3d ed., vol. 17, 1982, p. 206.

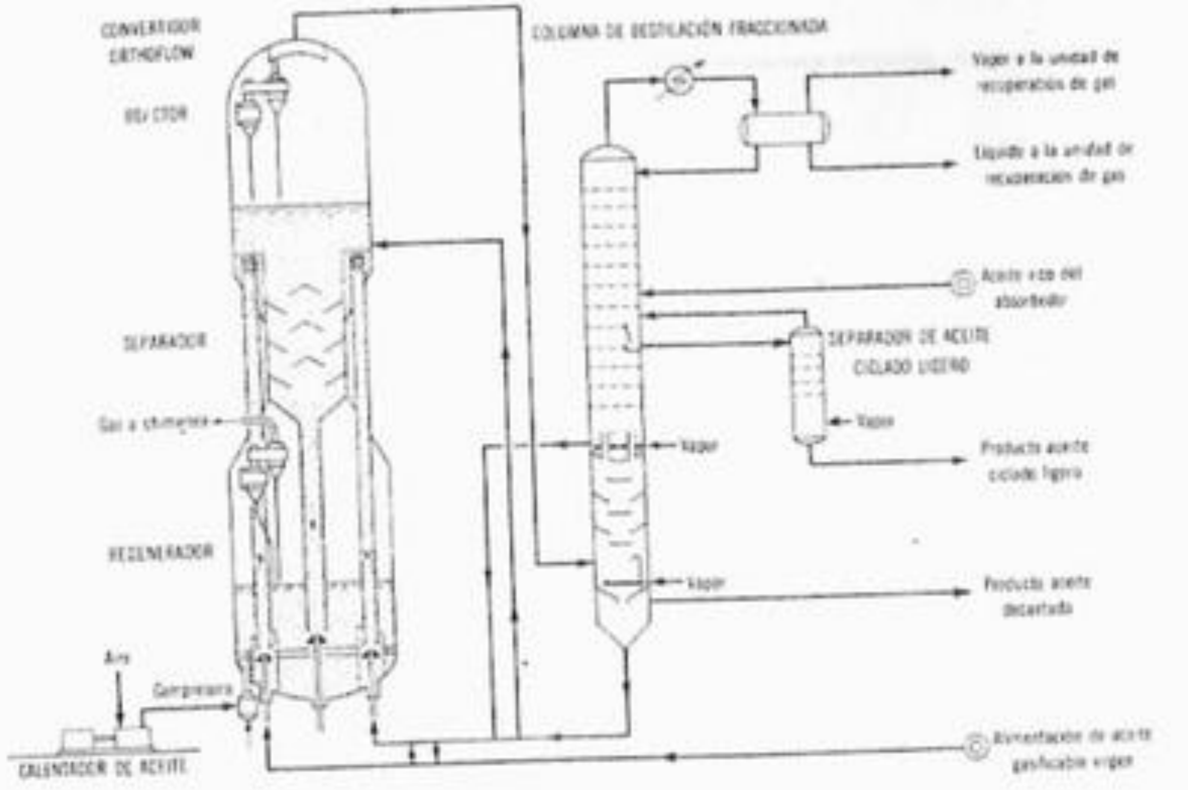
crudo. El gasoil fue el primer material que se destinó a la desintegración. Las técnicas actuales hacen posible desintegrar las naftas de refinería y también materiales bastante pesados y crudo reducido. Casi toda la desintegración actual se efectúa en presencia de catalizadores.

La desintegración catalítica se realizaba originalmente utilizado lechos fijos de catalizador, pero estos lechos sólo pueden funcionar unos cuantos minutos antes de que los depósitos de carbono reduzcan o detengan la actividad catalítica. Por ello el lecho debe regenerarse quemando el carbono en condiciones cuidadosamente controladas para evitar la sinterización del catalizador y recuperar el valioso calor de la combustión. Dichas unidades eran difíciles de manejar y pronto se reemplazaron por otras variantes. Primero se hizo mover el catalizador mediante procedimientos mecánicos: después se adoptó el proceso de catalizador fluido. Los ingenieros notaron que, con agitación adecuada, un sólido finamente dividido suspendido en gas podría fluir como un líquido, se podía manejar con bombas para líquidos y realizar intercambio de calor en intercambiadores de doble tubo sin sedimentarse. Debido a que el gas es ligero y el sólido pesado, la mezcla tiende a poseer las propiedades del sólidos, así que el alto calor específico hace que el control de temperaturas sea muy preciso. La utilización de estos principios permitió que el contacto entre catalizador y vapor pudiera funcionar muy bien, que el control de temperatura se mejorara en gran medida, y al mover el catalizador como un fluido, ya no fue necesario confinarlo en un lecho fijo. La desintegración y la regeneración tienen lugar en dos unidades y los sólidos se separan de los vapores y de los gases utilizando separadores de tipo ciclón. Todos los ciclos son continuos (Figs. 37.9 y 37.10).

Las unidades de desintegración de fluido de M. W. Kellogg Orthoflow y el más nuevo Ultra-Orthoflow[38] son comunes en las unidades que llevan a cabo la reacción, recuperación del catalizador, regeneración y circulación del catalizador en un solo convertidor (Figs. 37.9 y 37.10). El reactor está montado sobre el regenerador y la sección de recuperación del catalizador se localiza al centro, de modo que el recuperador sostiene al reactor. Con el diseño Orthoflow se obtiene flujo en línea directa del catalizador entre los compartimientos del convertidor, lo que elimina prácticamente la corrosión que por lo general se encuentra en los dobleces de los tubos. Dentro del convertidor, el catalizador sintético pulverizado se mantiene en un lecho fluidizado debido al control de vapores. La circulación se mantiene mediante concentraciones diferentes en las líneas de circulación del catalizador.

Durante la operación, el catalizador caliente del regenerador entra a través de válvulas de tapón a los tubos verticales que alimentan el catalizador regenerado. La corriente de alimentación y el agente dispersante se alimentan simultáneamente a través del vástago hueco de las válvulas y se mezclan con el catalizador. El calor de la cantidad regulada de catalizador caliente vaporiza el aceite y lo lleva a la temperatura requerida para la reacción. Al ir subiendo el aceite y el catalizador por los tubos, tiene lugar la reacción de desintegración. Los tubos terminan en el reactor, donde tiene lugar la desintegración adicional, ya sea en una cama densa o en una fase dispersa. Los productos desintegrados, el vapor y los inertes entran a un espacio de liberación, del cual el catalizador cae sobre el lecho. El efluente del reactor pasa hacia arriba a través

[38] *Hydrocarbon Process.* **58** (9) 131 (1979); **61** (9) 101 (1982).



Las condiciones de operación se describen a continuación

	LÍMITES NORMALES	CONDICIONES TÍPICAS
Temperatura de reacción, °C	475-550	496
Preción de reacción, KPa	170-310	163
Temperatura de regenerador, °C	675-760	621
Presión de regenerador, KPa	204-340	211
Relación catalizador/aceite	6-20	6.2
Velocidad especial, wt/wt-h	1.0-16.0	2.4

Los rendimientos de la desintegración de gasolina se pueden variar dentro de límites para adecuarse a las condiciones locales de la refinería. Los rendimientos típicos de una unidad Kellogg Ortoflow que opere con una conversión relativamente alta son:

Densidad de la carga	0.895	C_4, más gasolina, vol. %	67.4
Relación de entrada a salida	1.95	Aceite ciclado ligero, vol. %	21.[illegible]
Conversión, vol. %	76.0	Residuo de destilación fraccionada vol. %	3.[illegible]
C_2 y más ligeros, wt %	4.0	Coque, wt %	10.[illegible]
C_3 vol. %	9.7		

Requerimientos típicos,* unidades por metro cúbico de alimentación fresca:

Electricidad, MJ	136	Agua, alimentación de calderas, m^3	0.28
Vapor (generado), kg	(14.9)	Consumo de catalizador, kg	0.09-0.1
Agua, enfriamiento (22° aumento), m^3	7.55		

* *Excluyendo la planta de recuperación. Se emplea motor eléctrico en la compresora. Hay una producción neta de vapor. También hay 39 MJ de calor disponible para uso de la planta de recuperación.*

Fig. 37.9. Convertidor desintegrador catalítico Orthoflow y accesorios. Las áreas punteadas representan catalizador fresco o regenerado. (*M. W. Kellogg Co.*)

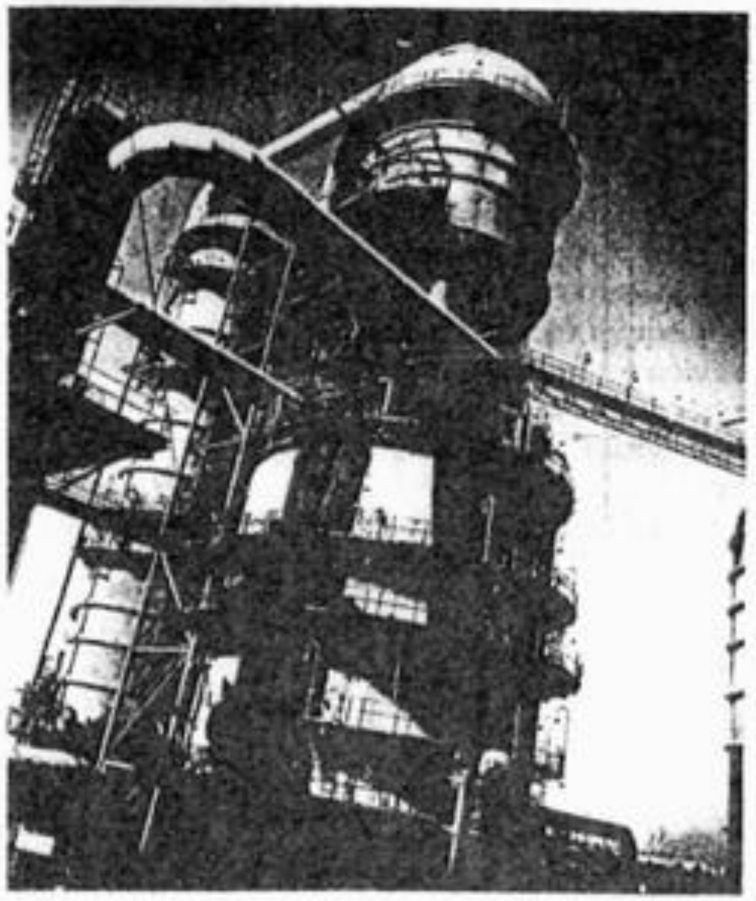


Fig. 37.10. Desintegrador catalítico Orthoflow. (*M. W. Kellogg Co.*)

de ciclones para la separación del catalizador de los vapores del reactor. El catalizador gastado de la reacción de desintegración sale del reactor y pasa a través del concentrador, en donde por arrastre de vapor se eliminan los productos desintegrados y el aceite atrapado por el catalizador en su flujo descendente. El catalizador de la zona de concentración cae entonces en una fase densa, desciende por los tubos para catalizador gastado, a través de válvulas de tapón, y al lecho del regenerador. Aquí, el coque depósitado sobre el catalizador durante la reacción se quema, utilizando aire. Los gases de combustión pasan hacia arriba del lecho fluido a través de una zona de liberación y luego a través de varias etapas de ciclones (usualmente dos a tres etapas). Los gases desprendidos se pueden ventear a la atmósfera o enviarse a las calderas de CO (donde el CO contenido en los gases se quema) para la generación del vapor de alta presión.

Debido a que el efluente del reactor es una mezcla compleja de inertes, gas, butanos, gasolina y aceite, se tiene que separar en las corrientes deseadas de productos. Los vapores que salen por la parte de arriba del reactor se separan en el fraccionador catalítico. Los vapores que salen del fraccionador catalítico a través del tambor superior de reflujo contienen componentes valiosos de gasolina, y la gasolina cruda inestable (p. ej., de alta presión de vapor) contiene hidrocarburos ligeros indeseables. La

una planta de recuperación de gas que utiliza compresión de gas y equipo de recuperación en un sistema de absorción y destilación fraccionada.

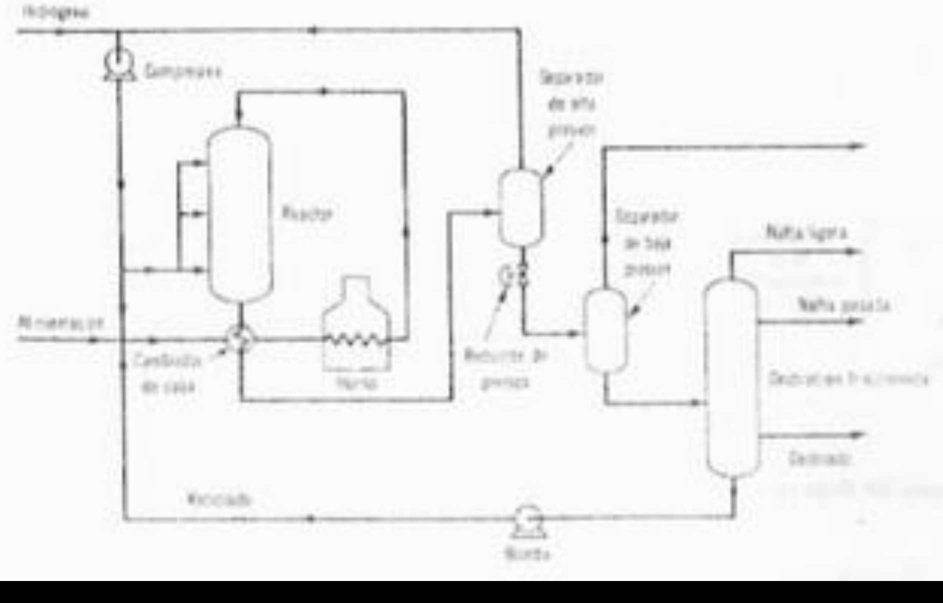
Un producto valioso, como el aceite de calefacción llamado aceite de ciclo ligero se condensa en la sección inmediatamente arriba de la sección de aceite de ciclo pesado de la torre. El aceite de ciclo ligero sale generalmente de la torre como una corriente lateral, se purifica por arrastre con vapor y se almacena. Una corriente rica en aceite se regresa de la planta de gas a la fraccionadora catalítica, donde ha servido como aceite-esponja para recuperar hidrocarburos valiosos que de otra manera se perderían en gas combustible.

Este *proceso catalítico fluido* contribuye a un principio valioso de la industria química. El empleo de gran cantidad de sólido con turbulencia capaz de absorber mucho calor en la masa reaccionante reduce enormemente las variaciones de temperatura y puntos calientes. Si no se desea ninguna acción catalítica, se puede utilizar un sólido inerte pulverizado.

Gran variedad de reformadores con lecho fijo y desintegradores de lecho fluido se conocen por nombres como Isocracking, Ultracracking, Unicracking, Selectoforming, Ultracat, etc. El incremento del interés en productos obtenidos de los hidrocarburos más pesados del "fondo del barril" confiere importancia a la desintegración por hidrógeno y al tratamiento con hidrógeno. La desintegración con hidrógeno[39] es un procesado enérgico en presencia de hidrógeno que emplea tanto lechos fijos como fluidos. Los gasoil ligeros y pesados se alteran para dar lugar a productos ligeros destilables de buena calidad, sin azufre, sin metales y estabilizados. Véase la figura 37.11.

El tratamiento con hidrógeno es un proceso suave en presencia de hidrógeno que elimina azufre, mejora el color, reduce la contaminación metálica que es destructiva para los catalizadores de desintegración, mejora la estabilidad en el almacenamiento,

[39] Menzies, Silva, and Denis, Hydrocracking without Catalysis Upgrades Heavy Oil, *Chem. Eng.* **88** (4) 46 (1981); Details of Dynacracking Process Revealed, *Chem. Eng. News* **58** (30) 24 (1980); Berry, A Heavy, Sour Taste for Crude Oil Refiners, *Chem. Eng.* **87** (10) 96 (1980).



satura las olefinas o se puede operar selectivamente para saturar sólo las diolefinas. El mejoramiento de los productos especializados es particularmente notable.

REFORMADO. Esta palabra significa justamente lo que el nombre indica, es decir la formación de nuevas moléculas de tamaño similar a las originales. Debido a que el octanaje de las gasolinas de primera destilación, naftas y gasolinas naturales es bajo, estas fracciones se someten a un tratamiento catalítico a elevadas temperaturas, frecuentemente en presencia de hidrógeno, planeada para conservar su tamaño molecular, pero convirtiéndolas en compuestos de cadena ramificada y aromática con altos valores antidetonantes. Este proceso costoso se ha vuelto esencial desde que la Environmental Protection Agency adoptó los reglamentos para reducir el plomo. Sin plomo, no es posible obtener suficiente combustible de alto octanaje para motores sin que se reforme, proceso que es una combinación de isomerización y desintegración.

Reformado catalítico. Incluye la conversión de otros hidrocarburos en compuestos aromáticos. Debido al alto octanaje de los compuestos aromático y a que el proceso ha probado ser práctico, el reformado catalítico ahora ha desplazado casi por completo al reformado térmico. Se emplean catalizadores como platino sobre alúmina o sílice-alúmina y cromo en alúmina. La compañía The Universal Oil Products mostró que estos catalizadores de alto costo se pueden utilizar si se reducen las pérdidas de catalizador. Los catalizadores de renio también se están empleando.

Otro ejemplo de reformado catalítico es el proceso de plataforma[40] que se representa en la figura 37.12. Fue desarrollado por la Universal Oil Products Co. como un "método comercial económico de mejorar el octanaje de gasolinas de primera destilación, naturales y procedentes de desintegración térmica, y para producir grandes cantidades de benceno, tolueno, xilenos y otros hidrocarburos aromáticos que se utilizan

[40] *Oil Gas J.* 70 (21) 52 (1972), Continuous Regenerator Smooths Naphtha Reforming; *Chem. Eng.* 79 (18) 80 (1972).

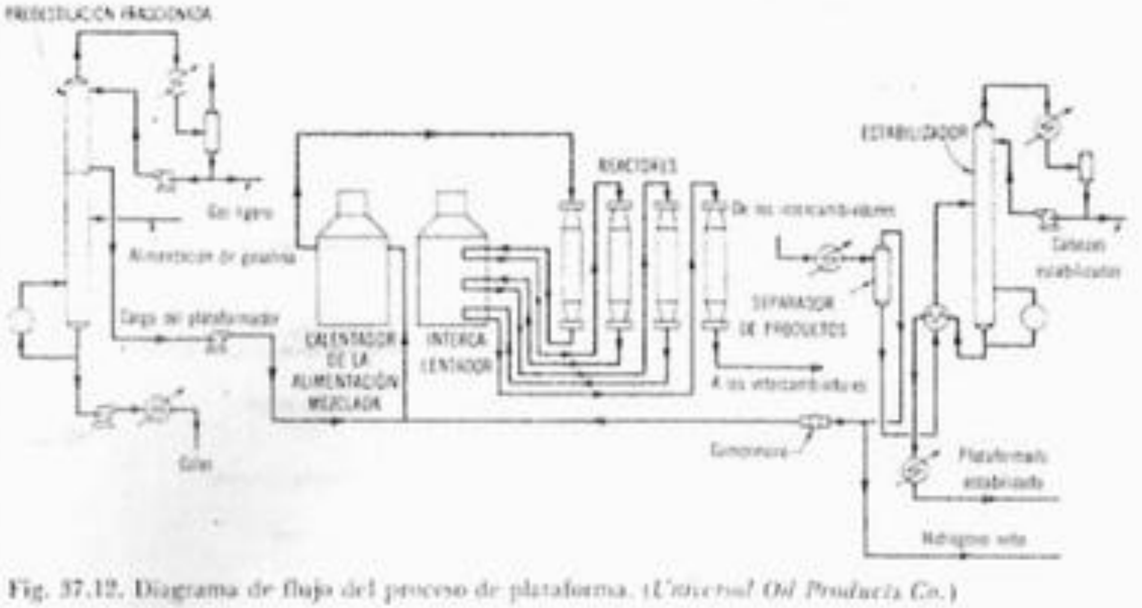


Fig. 37.12. Diagrama de flujo del proceso de plataforma. (*Universal Oil Products Co.*)

en la fabricación de productos químicos y en combustibles para aviación." El nombre viene del hecho de que este proceso utiliza un catalizador para lecho fijo de Al_2O_3 que contiene 0.25% de platino. Este catalizador tiene una larga vida sin necesidad de regeneración. El proceso es ejemplo de un proceso especializado de hidroformado en el cual la reacción tiene lugar en presencia de hidrógeno recirculado. La alimentación debe prepararse cuidadosamente para obtener los mejores resultados y generalmente es una nafta. Los pasos, representados en la figura 37.12, son:

La nafta alimentada se prepara en un prefraccionador.

La carga se mezcla con el hidrógeno y se introduce en el precalentador de la alimentación, donde se eleva la temperatura.

Los vapores de la nafta caliente alimentada se conducen con hidrógeno recirculado a través de cuatro reactores en serie que contienen catalizador con un calentador intermedio para cada reactor. La temperatura es de 150 a 150°C y la presión de 1500 a 7000 kPa.

Las reacciones que tienen lugar son esencialmente las siguientes:

1. Isomerización de alquilciclopentanos para obtener ciclohexanos.
2. Deshidrogenación de los ciclohexanos para obtener aromáticos.
3. Deshidrociclización de parafinas para obtener aromáticos.
4. Desintegración en presencia de hidrógeno de parafinas y naftenos.
5. Hidrogenación de olefinas.
6. Isomerización de parafinas.
7. Eliminación de azufre.

Después del reactor, los productos se enfrían en intercambiadores de calor. Del intercambiador se obtiene el 90% de hidrógeno, que se comprime y se recircula. El producto principal se fracciona después de que la temperatura se reduce al punto adecuado en intercambiadores de calor y se conduce a una columna de destilación fraccionada estabilizadora, cuyas cabezas se pueden utilizar como combustible.

El producto es *platformado* estabilizado, que puede utilizarse como gasolina de alto octanaje o fraccionarse más para obtener sus componentes, por ejemplo para proporcionar benceno, tolueno y xilenos.

COQUIZACIÓN. Los aceites ligeros se pueden producir a partir de los aceites muy pesados mediante un proceso de desintegración térmica. La alimentación es generalmente un residuo de destilación al vacío y se forma una cantidad considerable de coque. Los procesos de coquización fluida se utilizan para residuos de escaso valor, evitando la contaminación de los catalizadores por los asfaltos, que de otra manera harían la desintegración catalítica fluida muy difícil.

Otro proceso conocido como *Flexicoking* utiliza el coque para convertirlo en gas combustible limpio mediante gasificación con vapor y aire y oxígeno.

Hay otro proceso de desintegración térmica que se utiliza para reducir la viscosidad de aceites combustibles pesados.

satura las olefinas o se puede operar selectivamente para saturar sólo las diolefinas. El mejoramiento de los productos especializados es particularmente notable.

REFORMADO. Esta palabra significa justamente lo que el nombre indica, es decir la formación de nuevas moléculas de tamaño similar a las originales. Debido a que el octanaje de las gasolinas de primera destilación, naftas y gasolinas naturales es bajo, estas fracciones se someten a un tratamiento catalítico a elevadas temperaturas, frecuentemente en presencia de hidrógeno, planeada para conservar su tamaño molecular, pero convirtiéndolas en compuestos de cadena ramificada y aromática con altos valores antidetonantes. Este proceso costoso se ha vuelto esencial desde que la Environmental Protection Agency adoptó los reglamentos para reducir el plomo. Sin plomo, no es posible obtener suficiente combustible de alto octanaje para motores sin que se reforme, proceso que es una combinación de isomerización y desintegración.

Reformado catalítico. Incluye la conversión de otros hidrocarburos en compuestos aromáticos. Debido al alto octanaje de los compuestos aromático y a que el proceso ha probado ser práctico, el reformado catalítico ahora ha desplazado casi por completo al reformado térmico. Se emplean catalizadores como platino sobre alúmina o sílice-alúmina y cromo en alúmina. La compañía The Universal Oil Products mostró que estos catalizadores de alto costo se pueden utilizar si se reducen las pérdidas de catalizador. Los catalizadores de renio también se están empleando.

Otro ejemplo de reformado catalítico es el proceso de plataforma[49] que se representa en la figura 37.12. Fue desarrollado por la Universal Oil Products Co. como un "método comercial económico de mejorar el octanaje de gasolinas de primera destilación, naturales y procedentes de desintegración térmica, y para producir grandes cantidades de benceno, tolueno, xilenos y otros hidrocarburos aromáticos que se utilizan

[49] *Oil Gas J.* **70** (21) 52 (1972); Continuous Regenerator Smooths Naphtha Reforming. *Chem. Eng.* **79** (18) 50 (1972).

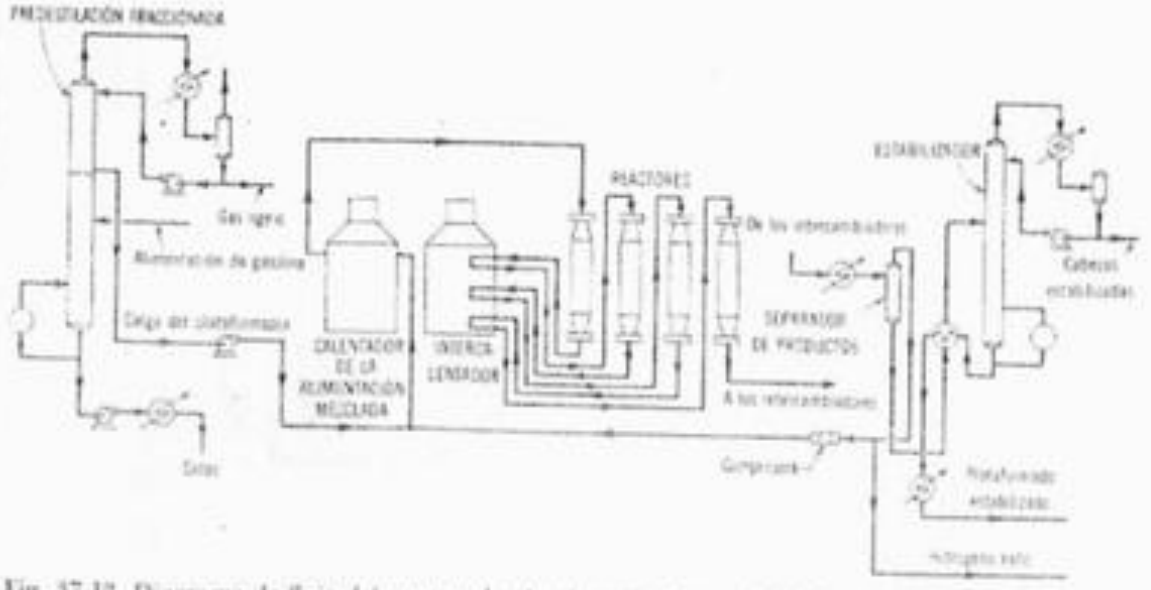


Fig. 37.12. Diagrama de flujo del proceso de plataforma. (Universal Oil Products Co.)

en la fabricación de productos químicos y en combustibles para aviación." El nombre viene del hecho de que este proceso utiliza un catalizador para lecho fijo de Al_2O_3 que contiene 0.25% de platino. Este catalizador tiene una larga vida sin necesidad de regeneración. El proceso es ejemplo de un proceso especializado de hidroformado en el cual la reacción tiene lugar en presencia de hidrógeno recirculado. La alimentación debe prepararse cuidadosamente para obtener los mejores resultados y generalmente es una nafta. Los pasos, representados en la figura 37.12, son:

La nafta alimentada se prepara en un prefraccionador.

La carga se mezcla con el hidrógeno y se introduce en el precalentador de la alimentación, donde se eleva la temperatura.

Los vapores de la nafta caliente alimentada se conducen con hidrógeno recirculado a través de cuatro reactores en serie que contienen catalizador con un calentador intermedio para cada reactor. La temperatura es de 150 a 150°C y la presión de 1500 a 7000 kPa.

Las reacciones que tienen lugar son esencialmente las siguientes:

1. Isomerización de alquilciclopentanos para obtener ciclohexanos.
2. Deshidrogenación de los ciclohexanos para obtener aromáticos.
3. Deshidrociclización de parafinas para obtener aromáticos.
4. Desintegración en presencia de hidrógeno de parafinas y naftenos.
5. Hidrogenación de olefinas.
6. Isomerización de parafinas.
7. Eliminación de azufre.

Después del reactor, los productos se enfrían en intercambiadores de calor. Del intercambiador se obtiene el 90% de hidrógeno, que se comprime y se recircula. El producto principal se fracciona después de que la temperatura se reduce al punto adecuado en intercambiadores de calor y se conduce a una columna de destilación fraccionada estabilizadora, cuyas cabezas se pueden utilizar como combustible.

El producto es *platformado* estabilizado, que puede utilizarse como gasolina de alto octanaje o fraccionarse más para obtener sus componentes, por ejemplo para proporcionar benceno, tolueno y xilenos.

COQUIZACIÓN. Los aceites ligeros se pueden producir a partir de los aceites muy pesados mediante un proceso de desintegración térmica. La alimentación es generalmente un residuo de destilación al vacío y se forma una cantidad considerable de coque. Los procesos de coquización fluida se utilizan para residuos de escaso valor, evitando la contaminación de los catalizadores por los asfaltos, que de otra manera harían la desintegración catalítica fluida muy difícil.

Otro proceso conocido como *Flexicoking* utiliza el coque para convertirlo en gas combustible limpio mediante gasificación con vapor y aire y oxígeno.

Hay otro proceso de desintegración térmica que se utiliza para reducir la viscosidad de aceites combustibles pesados

Oxidación.[41] La conversión por oxidación cuando se aplica al petróleo da más problemas que productos útiles, ya que se forman gomas y resinas que interfieren con el empleo de las gasolinas, especialmente aquellos que contienen compuestos no saturados. Sin embargo, se han obtenido algunos productos útiles del petróleo mediante oxidación, por ejemplo, formaldehído mediante oxidación restringida del metanol y por oxidación restringida del gas natural. Se está dirigiendo mucha investigación hacia la fabricación de ácidos grasos[42] y aun productos alimenticios a partir de parafinas. El asfalto oxidando se obtiene mediante oxigenación por aire. El gas de síntesis se hace por oxidación parcial de hidrocarburos,[43] y de este gas se obtiene una gran variedad de productos, entre ellos amoniaco, metanol y oxo-alcoholes.

Polimerización.[44] Los procesos de polimerización convierten los hidrocarburos gaseosos, subproducto de la desintegración, en hidrocarburos líquidos adecuados para su empleo como combustibles para motores de alto octanaje y aviación así como para productos petroquímicos. Para poder combinar gases olefínicos por polimerización y formar fracciones más pesadas, las fracciones que se van a combinar deben ser insaturadas. Los hidrocarburos gaseosos provenientes de las unidades de desintegración, especialmente las olefinas, son la principal materia prima para los procesos de polimerización. La ecuación siguiente es común en las reacciones de polimerización. Las olefinas que generalmente se polimerizan en fase vapor son propileno, butileno normal e isobutileno.

La desintegración en fase vapor produce cantidades considerables de gases no saturados adecuados para alimentar las unidades de polimerización.

La polimerización catalítica es práctica tanto a gran escala como a escala pequeña y es adaptable a la combinación con reformado para aumentar la calidad de la gasolina (Fig. 37.12). La gasolina obtenida por polimerización contiene una ligadura olefínica que produce *smog*. Los oligómeros poliméricos se utilizan mucho para fabricar detergentes. Desde mediados hasta fines de la década de los 50, la polimerización ha sido complementada por la alquilación como un método para convertir gases ligeros (C_3 y C_4) en fracciones de gasolina.

[41]Weismantel and Ricci, Partial Oxidation in Comeback, *Chem. Eng.* **86** (21) 57 (1974).

[42]Pardun and Kuchinka, Reaction Rates in the Liquid-Phase Oxidation of Paraffins, *Petrol. Refiner* **22** (11) 140 (1943); Partial Oxidation for Syngas and Fuel, *Hydrocarbon Process.* **53** (12) (1974).

[43]Marsh and Herbort, Synthesis Gas by Steam Reforming of Natural Gas, *Hydrocarbon Process.* **61** (6) 101 (1982); **61** (3) 92 (1982).

[44]Polygas Spells Relief from Alkylation Ills, *Chem. Eng.* **87** (12) 77 (1980).

Alquilación.[45] Los procesos de alquilación son exotérmicos y son fundamentalmente iguales a la polimerización; difieren en que sólo parte del material que se alimenta necesita ser insaturado. Como resultado, el producto alquilado no contiene olefinas y tiene mayor valor antidetonante. Estos métodos se basan en la reactividad del carbono terciario del isobutano con olefinas, como propileno, butilenos y amilenos. El producto *alquilato* es una mezcla de isoparafinas estables, saturadas, que destilan dentro de los límites de la gasolina, y se vuelven un componente muy deseable de muchas gasolinas de alto octanaje.

La alquilación se lleva a cabo en escala comercial con dos catalizadores: fluoruro de hidrógeno y ácido sulfúrico. La alquilación con fluoruro de hidrógeno líquido se ilustra en el diagrama de flujo de la figura 37.13. Aquí se ve que el ácido se puede emplear repetidamente, y no hay problema de residuos ácidos. La relación de ácido a hidrocarburo en el contactor es de 2:1. Los límites de temperatura son entre 15 y 35°C y se mantiene con muy poco costo, ya que no se requiere refrigeración. Se da la reacción simplificada para el proceso de conversión de alquilación, con un exceso de isobutano de dos a tres veces la cantidad de butilenos para que la realquilación del alquilato primario sea mínima. El ácido hidrofuorhídrico anhidro, cuando se ensucia, se regenera fácilmente mediante destilación del alquilato pesado. Se requiere suficiente presión en el sistema para que los reactivos permanezcan en fase líquida. La corrosión es mínima y el isobutano separado se recircula. Además, hay alquilación cuando se combina una olefina o un haluro alquílico con un hidrocarburo aromático. El *proceso Bergius*, que se originó en Alemania para producir aceites por hidrogenación de hulla,

[45]Groggins, 5th ed., op. cit., p. 894 ff.

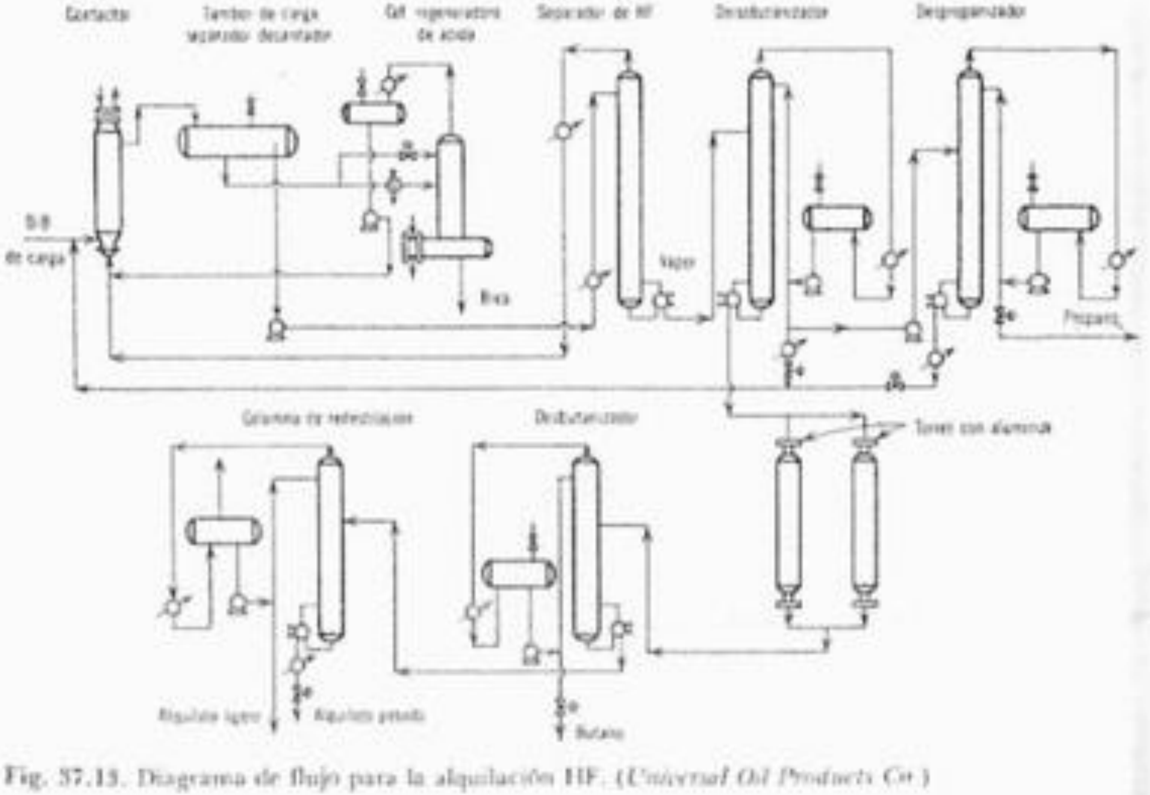


Fig. 37.13. Diagrama de flujo para la alquilación HF. (*Universal Oil Products Co.*)

no se utiliza en Estados Unidos actualmente. Se ensayó en este país solamente a escala semiindustrial. La síntesis de combustible para motores a partir de monóxido de carbono e hidrógeno es un proceso de hidrogenación que se industrializó en Alemania, y se conoce con el nombre de proceso Fischer-Tropsch[46] para hacer Synthol. La mayor planta Fischer-Tropsch se encuentra en África del Sur y fue construida por M. W. Kellogg Co. Esta planta[47] ha trabajado con muy buen éxito durante 25 años y produce combustibles para motores y otros productos para ese país que carece de petróleo.

Isomerización.[48] Este proceso de conversión es de la mayor importancia para proporcionar el isobutano que se necesita para obtener alquilato como base de gasolina para avión (véase Alquilación). La reacción se puede formular de la siguiente manera:

$$\underset{n\text{-Butano}}{CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3} \longrightarrow \underset{\text{Isobutano}}{CH_3\cdot \overset{\displaystyle CH_3}{CH}\cdot CH_3}$$

TRATAMIENTO QUÍMICO. Generalmente se requiere algún tipo de tratamiento químico para eliminar o alterar las impurezas de los productos derivados del petróleo para obtener material aceptable para la venta. Según el tratamiento particular que se emplea, se logran uno o más de los siguientes propósitos:

1. Mejoría del color.
2. Mejoría del olor.
3. Eliminación de compuestos de azufre.
4. Eliminación de gomas, resinas y materiales asfálticos.
5. Mejoría de la estabilidad a la luz y al aire.
6. Mejor aceptación de los aditivos.

De éstos, la eliminación de azufre[49] y la mejoría de la estabilidad son los factores que generalmente gobiernan el procesos que se ha de emplear. Con el descubrimiento de que el empleo de los convertidores catalíticos es la causa de la emisión de vapores de ácido sulfúrico por los tubos de escape de los automóviles, se ha generado presión para eliminar o reducir él azufre en los combustibles para motores. El azufre se puede reducir mediante: (1) hidrogenación (que también elimina metales y nitrógeno), (2) tratamiento con sosa cáustica, (3) tratamiento con sosa cáustica más un catalizador (Merox) y (4) tratamiento con etanolaminas.

---

[46]Groggins, op. cit., p. 564; Kellogg, Synthol Process, *Petrol. Refiner*, November 1963, p. 42 (diagrama de flujo y descripción).

[47]Dry, Sasol's Fischer-Tropsch Experience, *Hydrocarbon Process.* **61** (18) 121 (1982); Dry, The Sasol Route to fuels, *CHEMTECH* **12** (12) 744 (1982).

[48]Egloff, Hulla, and Komarewsky, *Isomerization of Pure Hydrocarbons*, Reinhold, New York, 1942; Liquid-Phase Isomerization, *Petrol. Refiner* **23** (2) 61 (1944).

[49]A Sulfur in Gasoline Scare? *Chem. Eng.*, **81** (26) 74 (1974); Ranney, *Desulfurization of Petroleum*, Noyes, Park Ridge, N.J., 1975.

Hay varios procesos disponibles para la alteración del azufre objetable y cuente mejoría del olor. El *tratamiento doctor* fue el método originado para tamiento al aceite para reducir el olor, y utilizó plumbito de sodio para con mercaptanos en disulfuros menos objetables. Ahora hay cierto número de que tienen como meta eliminar compuestos que contienen azufre. El tra tamie hidrógeno reduce el azufre en las fracciones pesadas y los residuos. El hidr líquidos que ceden hidógeno con un catalizador se utilizan para tratar los desti geros, eliminando nitrógeno, azufre y también algunos contaminantes metál extracción con soluciones cáusticas o patentada (generalmente regenera oxígeno se emplea con frecuencia para los destilados ligeros.

Es ahora prácticamente común añadir antioxidantes para prevenir la for de gomas, en vez de tratar de eliminarlos químicamente. Entre los materiales *gomantes* que se utilizan se encuentran el α-naftol, catecoles sustituidos, c benzil-p-aminofenol y ciertas fracciones de los alquitranes de madera y hulla.

TRATAMIENTO DE DESPERDICIOS. Se deben hallar medios para disponer de lo puestos de azufre que se encuentran en los gases de chimenea y para una varie extractor y desperdicios que se encuentran en las aguas negras de la refinería. E miento de estos dos tipos de desperdicios para tener un control aceptable del ambiente se acerca ahora al tamaño y costo del resto de la refinería.

Investigación. La industria del petróleo se caracteriza por la mejoría co basada en la investigación y en la voluntd de reponer equipo anticuado o proces tiguos por otros más modernos. Este desarrollo ha pasado por dos fases. En la pr fase, las *operaciones unitarias*, destilación, transmisión de calor, flujo de flu otros por el estilo se sujetaron a estudios exactos y experimentación; estas opera se llevan a cabo ahora con mayor eficiencia y por tanto con menor costo. Despu segunda fase de la investigación fue el estudio de los cambios químicos sobre las rias primas del petróleo y los productos del petróleo.

Casi toda la invertigación actual busca nuevos y mejores catalizadores. mejoría en los procesos antiguos. Se está realizando muy poca investigación básica ro se continúan realizando investigaciones costosas para el desarrollo de otras fu de suministro de aceite. La minería de esquistos aceitosos y la destilación con ret procedimientos para la recuperación de petróleo de areniscas aceitosas, la licuacio hulla, la conversión de biomasa en combustible y la obtención de gasohol de gr son ejemplos de los campos que se están estudiando activamente.

Para mantener una posición bien redondeada y competitiva muchos compu del petróleo se deben alterar químicamente para obtener productos de mayor util o valor. Cada año vemos un porcentaje mayor de las ventas de petróleo debidas a l ción de cambios químicos en materias primas de petróleo. En efecto, la industri petróleo se ha convertido en la más importante fuente de materias primas económ para la totalidad de la industria química. Estos cambios químicos serán más not en el futuro que lo que se ha visto en el pasado. La firme posición técnica actual logrado como resultado de la investigación técnica protegida mediante patentes. P proporcionalmente, ahora se está gastando menos dinero en investigación que e pasado.

Otros productos derivados del petróleo. Debido a que el petróleo contiene tantos componentes y es reactivo de tantas maneras distintas, se están buscando y encontrando constantemente nuevos productos. Después de su conversión en metanol, es posible cultivar proteínas unicelulares adecuadas para la alimentación humana y de animales. Las bacterias se pueden cultivar también sobre metano y otros hidrocarburos.[50] Se han construido algunas plantas grandes en Europa y Asia, pero la aceptación de los productos ha sido desalentadora.

REFERENCIAS SELECTAS

Albright, L. F. and A. R. Goldberg (eds.): *Industrial and Laboratory Alkylations*, ACS Symposium Series No. 55, 1977.

Allred, V. D. (ed.): *Oil Shale Processing Technology*, Center for Professional Advancement, East Brunswick, N.J., 1982.

Bland, W. F., and R. L. Davidson: *Petroleum Processing Handbook*, 1967.

Berger, B. D. and K. E. Anderson: *Modern Petroleum*, 2d ed., Pennwell Publ. Co., Tulsa Okla., 1981.

Ceremisinoff, N. P.: *Gasohol Sourcebook: Literature Survey and Abstracts*, Ann Arbor Sci. Publ., Ann Arbor, 1981.

Chakrabarti, C. L.: *Chemistry of Petroleum Processing and Extraction*, I, MSS Information Corp., 1976.

Gary, G. H. and G. E. Handwerk: *Petroleum Refining: Technology and Economics*, Marcel Dekker, New York, 1975.

Kniel L., O. Winters, and K. Stork: *Ethylene: Keystone to the Petrochemicals Industry*, Marcel Dekker, New York, 1980.

Kugler, E. L. and F. W. Steffgen (eds.): *Hydrocarbon Synthesis from CO and H_2*, ACS Advances in Chemistry Series No. 178, 1979.

Lyons, T. P. (ed.): *Gasohol: A Step to Energy Independence*, Methuen, New York, 1982.

Marinsky, A. and Y. Marcus (eds.): *Ion Exchange and Solvent Extraction*, Marcel Dekker, New York, 1973.

Parson, G. E.: *Asphalts and Road Materials*, Noyes, Park Ridge, N.J., 1977.

Qader, S. A. et al.: *Chemistry of Petroleum Processing and Extraction*, II, MSS Information Corp., 1976.

Ranney, M. W.: *Lubricant Additives—Recent Developments*, Noyes, Park Ridge, N.J., 1978.

Ranney, M. W.: *Oil Shale and Tar Sands Technology—Recent Developments*, Noyes, Park Ridge, N.J., 1979.

Ranney, M. W.: *Desulfurization of Petroleum*, Noyes, Park Ridge, N.J., 1975.

Schmerling, L.: *Organic and Petroleum Chemistry for Non-chemists*, Pennwell Books, Tulsa Okla., 1981.

Satriana, M.J.: *Hydroprocessing Catalysts for Heavy Oil and Coal*, Noyes, Park Ridge, N.J., 1982.

Satriana, M. J. (ed.): *Synthetic Oils and Lubricant Additives-Advances Since 1979*, Noyes, Park Ridge, N.J., 1982.

Sittig, M.: *Petroleum Refining Industry: Energy Saving and Environmental Control*, Noyes Park Ridge, N.J., 1978.

Speight, J. G.: *The Chemistry and Technology of Petroleum*, Marcel Dekker, New York, 1980.

Stauffer, H. C. (ed.): *Oil Shale, Tar Sands, and Related Materials*, ACS Symposium Series No. 163, 1981.

Tissot, B. P. and D. H. Welte: *Petroleum Formation and Occurrence*, Freeman, San Francisco, 1979.

Yen, T. F.: *Science and Technology of Oil Shale*, Ann Arbor Sci. Publ., Ann Arbor, 1976.

[50] Skinner, Single Cell Protein Moves toward Market, *Chem. Eng. News* **53** (18) 24 (1974); Harrison, Making Protein from Methane, *CHEMTECH* **6** (9) 570 (1976).

Capítulo **38**

Productos petroquímicos

Hace algunos años era fácil definir los productos petroquímicos; eran sustancias identificables, relativamente puras derivadas del petróleo, que se empleaban en la industria química. Ahora, con frecuencia los procesos de conversión se integran como parte de los procesos de separación haciendo productos originales más complejos; las compañías petroleras están entrando al mercado químico; las compañías químicas están entrando al ramo petrolero; y todo el grupo se está expandiendo mucho, de modo que casi todas las sustancias químicas se pueden considerar como petroquímicos.

Casi todos los procesos para dividir el petróleo en especies individuales utilizan métodos refinados de ingeniería, entre los cuales los más importantes son la destilación y la adsorción selectiva. Sin embargo, una vez hecha la separación, la mayor parte de los materiales se transforman en productos más deseables mediante conversión química. La alquilación de propenos y butenos proporciona hidrocarburos C_6 a C_8 para las gasolinas de alto octanaje. El propileno se convierte en polipropileno, propilaminas o propilén glicol y éteres. Cada fase de la química orgánica ha sido afectada y alterada por la disponibilidad de los petroquímicos. Aun el campo de aromáticos, antes un área exclusiva de productos químicos derivados de la hulla, ahora obtiene casi el 98% de sus materias primas a partir del petróleo. Las plantas más grandes de producción se desarrollaron a lo largo de la costa del Golfo de México, porque las materias primas necesarias y la transportación marítima se encuentran ahí, pero cada vez más las plantas se están extendiendo hacia las áreas de consumo. Además de los productos químicos orgánicos usuales, el azufre obtenido como subproducto se ha vuelto un factor dominante en el mercado.

Las compañías petroleras ganaban tradicionalmente más de la producción que de la venta de productos. Su manera de pensar ha estado adaptada a operaciones de alto volumen de ventas con poca ganancia unitaria dentro del negocio de refinería. También ha habido una gran renuencia a los compromisos a largo plazo. Esto, desde luego, está en oposición directa a los compromisos normales a largo plazo de la industria química para manejar operaciones de poco volumen con alto margen de ganancias. El crecimiento de las enormes industrias de plástico y de otros productos químicos orgánicos en gran escala (glicol etilénico, metanol, etanolaminas, etc.) ha acercado los puntos de vista de las dos industrias. Antes, las compañías químicas compraban materias primas sencillas de la pureza requerida directamente de las compañías petroleras; después, las compañías petroleras y químicas se unieron; ahora está teniendo lugar la integración desde el petróleo subterráneo hasta el producto final y es casi imposible distinguir entre las compañías petroleras y las químicas. La mayor parte de las grandes compañías petroleras ahora tienen departamentos petroquímicos

que con frecuencia son independientes de los departamentos de refinería. La manufactura de productos intermedios es con frecuencia más rentable que el suministro de materias primas sencillas.

HISTORIA. El primer producto químico orgánico fabricado en gran escala a partir del petróleo fue el alcohol isopropílico (isopropanol), y su primer productor fue la Standard Oil de New Jersey en 1920. Dependiendo de la definición y del número de conversiones consideradas por los actuarios, con seguridad hay más de 3000 productos petroquímicos individuales en el comercio. Más de cien se estudian en este capítulo y en algunas partes de este libro. Este negocio cambia rápidamente conforme los procesos nuevos simplifican los antiguos y los cambios en precio producen cambios en la utilización, así que muchos procesos de importancia histórica se han vuelto económica o tecnológicamente obsoletos. Durante las últimas décadas, los procesos de fabricación de amoniaco, alcohol etílico, ácido acético, acetona, glicerina, acetileno, y otros productos químicos importantes se han revisado y ahora casi todos se derivan del petróleo.

INVESTIGACIÓN. El nacimiento y crecimiento de los productos petroquímicos ha sido una de las historias más fabulosas relacionadas con la investigación moderna en química e ingeniería química. Las compañías petroleras no estaban interesadas en la producción química, pero le dieron a la industria un gran impulso al vender el gas que producían a las compañías químicas al costo de combustible. Los hornos de desintegración introdujeron olefinas reactivas en estos gases, que las compañías químicas convirtieron rápidamente en productos petroquímicos. Algunas compañías petroleras, por ejemplo, la Shell y la Standard Oil de Nueva Jersey (ahora Exxon), se incorporaron a la producción química más pronto que otras.

USOS Y ECONOMÍA. Ya en 1925, la Standard Oil de Nueva Jersey estaba fabricando 75 t/año de alcohol isopropílico, y el surgimiento de la industria petroquímica quedó establecido en muchas mentes.[1] En la actualidad, más del 80% de los productos químicos orgánicos son petroquímicos, y el porcentaje continúa aumentando a pesar de que el precio de las materias primas casi se ha decuplicado. Las categorías de los empleos finales para productos petroquímicos se enumeran en la tabla 38.1. Las compañías continúan invirtiendo grandes sumas en las mejoras que requieren los productos petroquímicos, a pesar de que la industria está pasando por una grave disminución de las ventas. Prescott[1a] ha estimado y tabulado el crecimiento de estos productos de las compañías petroleras y químicas desde 1974; pronostica un crecimiento grande y rentable para la industria, sobre todo de los polímeros y agroquímicos. Como otros negocios, el crecimiento ha sido demorado por la recesión actual. Hatch y Matar[2] han hecho un excelente resumen de la tecnología de esta industria.

MATERIAS PRIMAS. La mayor parte de las materias primas básicas (Tabla 38.2) proporcionadas por las refinerías de petróleo o las compañías de gas natural son LPG, gas

[1] t = 1000 kg.

[1a] Prescott, Oil Giants Gear Up Petrochemicals Capacity, *Chem. Eng.* 82 (7) 56 (1975).

[2] Hatch and Matar, *From Hydrocarbons to Petrochemicals*, Gulf, H...

Tabla 38.1 Productos de la industria petroquímica con referencia al número de cap...

Producto	Capítulo	Producto	C...
Adhesivos	25	Gases industriales	
Agroquímicos	26	Lubricantes y aditivos	
Alcoholes	38	Productos medicinales	
Amoniaco	18	Industrias del nitrógeno	
Anticongelante y antidetonante	38	Pinturas, barnices, etc.	
Detergentes	29	Plásticos, polímeros y plastificantes	
Colorantes, lacas y matizantes	39	Hule, productos químicos para hule	
Explosivos	22	Disolventes	
Fertilizantes e insecticidas	26	Azufre y ácido sulfúrico	
Sabores y perfumes	27	Recubrimientos superficiales	
Agentes de flotación	38	Fibras sintéticas	
Aditivos para alimentos	26	Combustibles sintéticos para motores	
Carbón industrial	8		

natural, gas de las operaciones de desintegración, destilado líquido (C_4 a C_5) de los procesos especiales de desintegración, y fracciones cíclicas seleccion... merizadas para la obtención de aromáticos. La mayor parte de estas susta... un alto valor como combustibles, y se está prestando cada vez más atenció... de materias primas menos deseables de alto peso molecular. Para que está... atractiva, el costo debe ser menor al de las fuentes actuales de precursores de... molecular, o igual. Los procesos de coquización, desintegración con hidr... desintegración catalítica de alta severidad son, al parecer, las rutas más atr... ra explorar.

Las mezclas se separan generalmente en sus componentes en las ref... petróleo, luego se convierten químicamente en precursores reactivos antes d... a los procesadores o su conversión dentro de la planta en productos químic... ciales.

Los miembros inferiores de la serie parafínica y olefínica han sido las fu... económicas y preferidas de materias primas orgánicas para conversión, por l... tablas y figuras que muestran los derivados del metano (Fig. 38.1 y Tabla 38... no (Fig. 38.2 y Tabla 38.4), propileno y butileno (Fig. 38.3 y Tabla 38.5) y ... cíclicos (Fig. 38.4 y Tabla 38.6). El consumo de estos materiales ha aumen... damente durante algunos años, y el número de productos finales producidos... ha crecido. Se espera que vuelva el crecimiento rápido conforme mejore el cli... negocios. La manufactura de olefinas y aromáticos se analiza en el capítulo... con algunos intermedios. Los productos comerciales fabricados a partir de... enumeran en las diferentes tablas y figuras de este capítulo. Los procedim... fabricación de cierto número de productos petroquímicos de importancia te... utilizan para explicar los tipos de procesos de conversión que se analizan en la... nal del capítulo.

Cuando la química orgánica sintética hizo posible la fabricación de nue... ductos, los productos petroquímicos estaban listos para llenar la demanda de la... rias primas ya que el petróleo, en especial el gas natural, estaban disponibles ... dades seguras a un costo bastante modesto, debido en parte a los avanc...

Tabla 38.2 Precursores primarios: complejo petróleo-petroquímico

Materias primas obtenidas por destilación	Precursores (químicos básicos) mediante conversión	Productos intermedios por conversión	Productos terminados por conversión
Parafinas y cíclicos	Olefinas, diolefinas, acetileno, aromáticos	Varios inorgánicos y orgánicos	Inorgánicos y orgánicos
Gas natural			Negro de humo
Sulfuros	H_2S	S, H_2S	H_2SO_4
Hidrógeno		Gas de síntesis	NH_3
Metano			Metanol
			Formaldehído
Gases de refinería	Acetileno	Ácido acético	Acetatos
	Isobuteno	Anhídrido acético	Fibras
Etano*	Etileno	Isopreno	Hule
Propano*	Propileno	Óxido de etileno, etc.	Hule y fibra
n-butano*	n-butenos	Butadieno	Hule
Hexano			
Heptanos			
Naftas de refinería			
Naftenos	Ciclopentadieno	Ácido adípico	Fibras
Benceno	Tolueno	Etilbenceno	Estireno
		Estireno	Hule
		Cumeno	Fenol, acetona
		Alquilbenceno	
		Ciclohexano	Nylons
Tolueno	Tolueno	Fenol	Plásticos
		Ácido benzoico	Fenol
Xilenos	o-, m-, p-Xileno, tolueno	Anhídrido ftálico	Plásticos
Metil naftanos	Naftaleno		

*De LPG y gas de refinería desintegrada.
NOTA: Los aromáticos también se obtienen de conversiones químicas (desmetilación, etc.).

sos de conversión permitió que las moléculas de poco valor se convirtieran en otras más valiosas. De estas sustancias proviene un suministro casi ilimitado de materias primas para las industrias en expansión: anticongelantes, aditivos para aceites lubricantes, resinas para plásticos, fibras sintéticas, y recubrimientos protectores.

OPERACIONES UNITARIAS
(o métodos físicos de separación)

Con el conocimiento actual de los parámetros que afectan los procesos de separación y la aplicación de las matemáticas a estas labores, se logran mejores separaciones con menor consumo de energía. La disponibilidad de una teoría adecuada relacionada con estos procesos y el surgimiento de tecnología de computación para que los cálculos y los ensayos sean menos onerosos han abierto campos totalmente nuevos de trabajo. Las principales operaciones unitarias que se utilizan se enumeran en la tabla 37.5 y se describen en el capítulo 37.

TRANSPORTACIÓN. Aunque no es reconocido en términos generales, hay muchas millas de ductos que transportan materiales como amoniaco y etileno a lo largo de

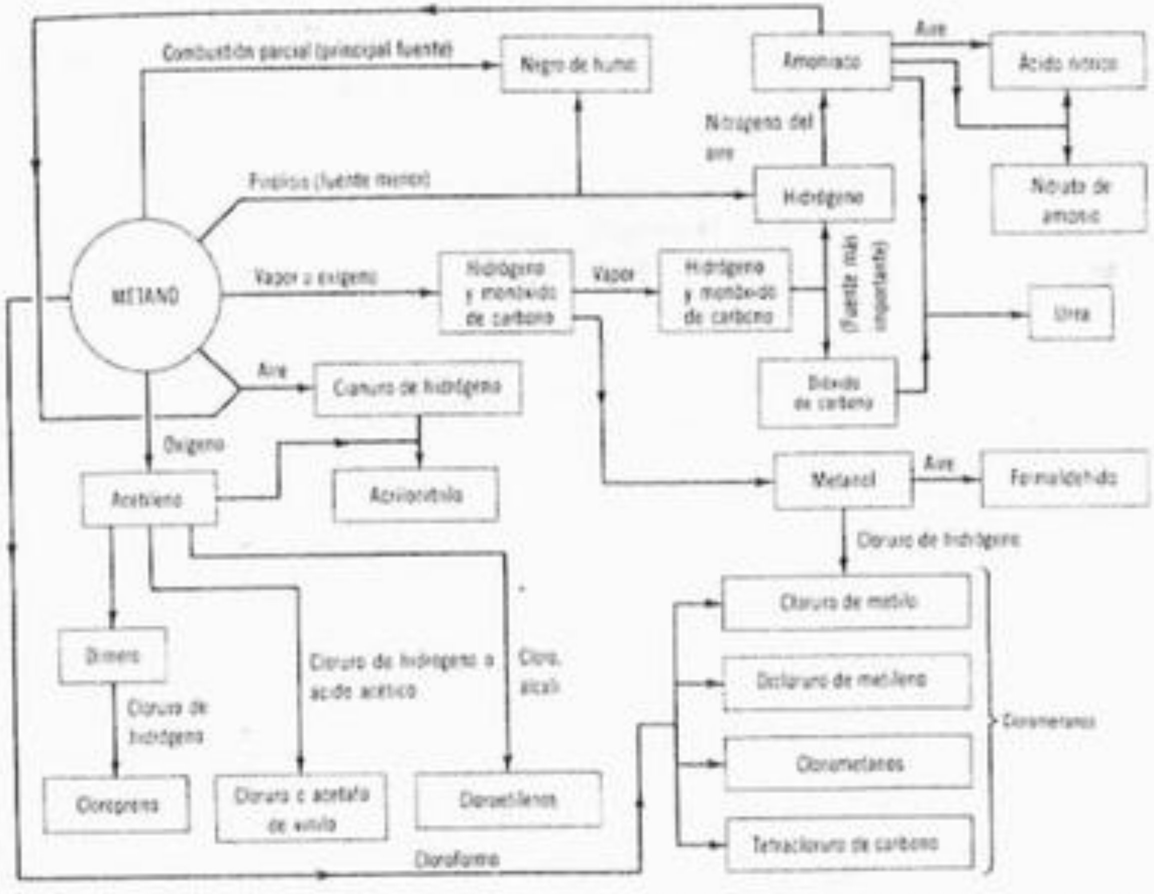


Fig. 38.1. Productos petroquímicos obtenidos del metano. (*McGraw-Hill Encyclopedia of Science and Technology*, 5a ed., vol. 10, 1982, p. 62.)

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
BIBLIOTECA
CIUDAD UNIVERSITARIA

Tabla 38.3 Productos petroquímicos del metano

Derivado básico	Producido anualmente, 10^6 kg (último año informado)*	Usos, porcentajes
Amoniaco	17 545	Plastificante 80, plásticos y fibra 10, explosivos 5
Negro de humo	1 227	Neumáticos 65, otros hules 25, colorante y carga 10
Metanol	3 830	Polímeros 50, disolventes 10, derivados (HCHO, CH_3COOH)
Clorometanos		
CH_3Cl cloruro de metilo	177	Siliconas 57, tetraetilo de plomo 19
CH_2Cl_2 cloruro de metileno	236	Eliminador de pintura 30, impulsor para aerosoles 20, desengrasante 10
$CHCl_3$ cloroformo	183	Fluorocarbonos 90
CCl_4 tetracloruro de carbono	322	Fluorocarbonos 95, desengrasante, fumigante, etc. 5
Acetileno	151	VCM 57, 1,4-butanediol 25, acetato de V 14, fluoruro de V, y negro de acetileno 5
Cianuro de hidrógeno	227	MMA 58, cloruro cianúrico 17, agente quelante 11, NaCN,

*Generalmente 1981.
FUENTES: *Chem. Eng. News* y *Chem. Mark. Rep.*

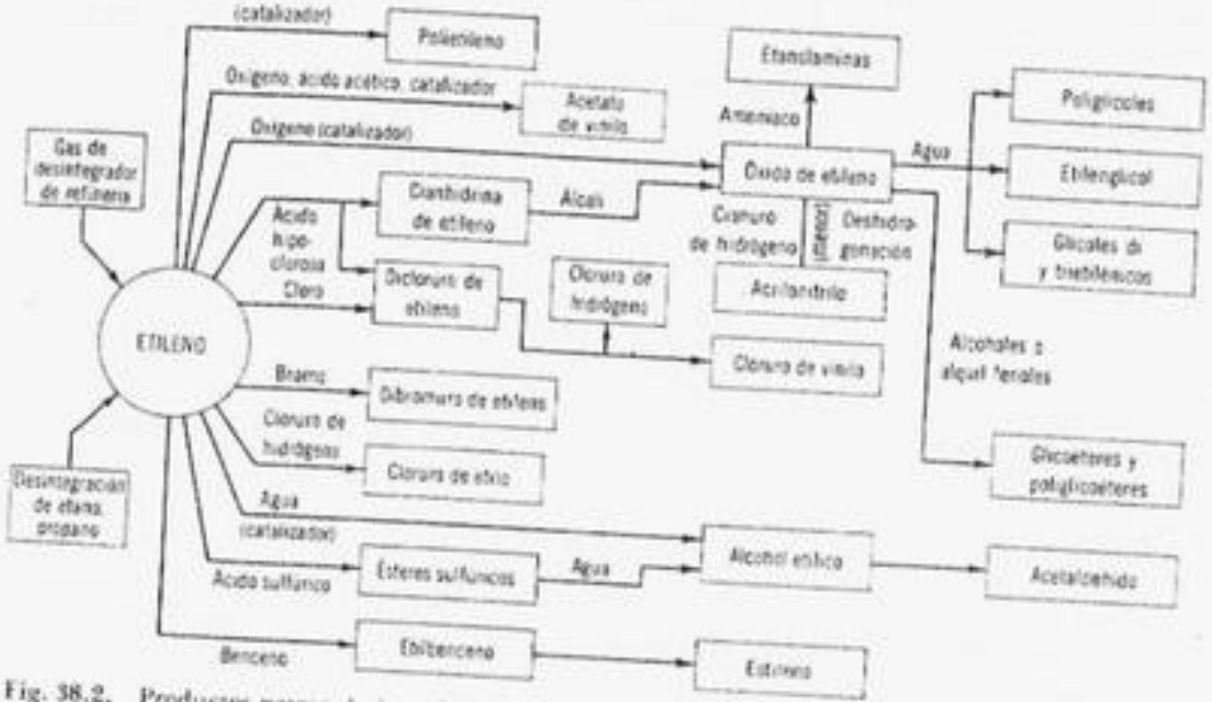


Fig. 38.2. Productos petroquímicos obtenidos del etileno. (*McGraw-Hill Encyclopedia of Science and Technology*, 5a. ed., vol. 10, 1982, p. 63.)

Tabla 38.4 Productos petroquímicos del etileno

Derivado básico	Producido anualmente, 10^6 kg (último año informado)[a]	Usos, porcentajes
Etilbenceno	3174	Estireno 99, disolvente 1
Cloruro de etilo	191	TEP 90, etil celulosa y productos farmacéuticos 5
Dicloruro de etileno	5227	VCM 84, disolvente 7
Etilenglicol	2050	Anticongelante 38, fibras y películas de poliéster 49
Óxido de etileno	2320	Glicol 60, etoxilatos 10, glicoéteres
Percloroetileno	327	Limpieza de textiles 40, limpieza de metales 21, intermediario químico 6
Polietileno		
Baja densidad (incluyendo LLDOE)	3320	Plástico para película, hoja, moldeo y extrusión
Alta densidad	2186	Plástico para película, hoja, moldeo y extrusión
Estireno	3182	Poliestireno 52, ABS 9, SBR 7 resinas poliéster 6, látex SB 6
1,1,1-Tricloroetano	283	Lavado en frío 40, desengrasante con vapor 22, adhesivos 12, aerosoles 10 electrónica 6

[a] Generalmente 1981.

FUENTE: *Chem. News y Chem. Mark. Rep.*

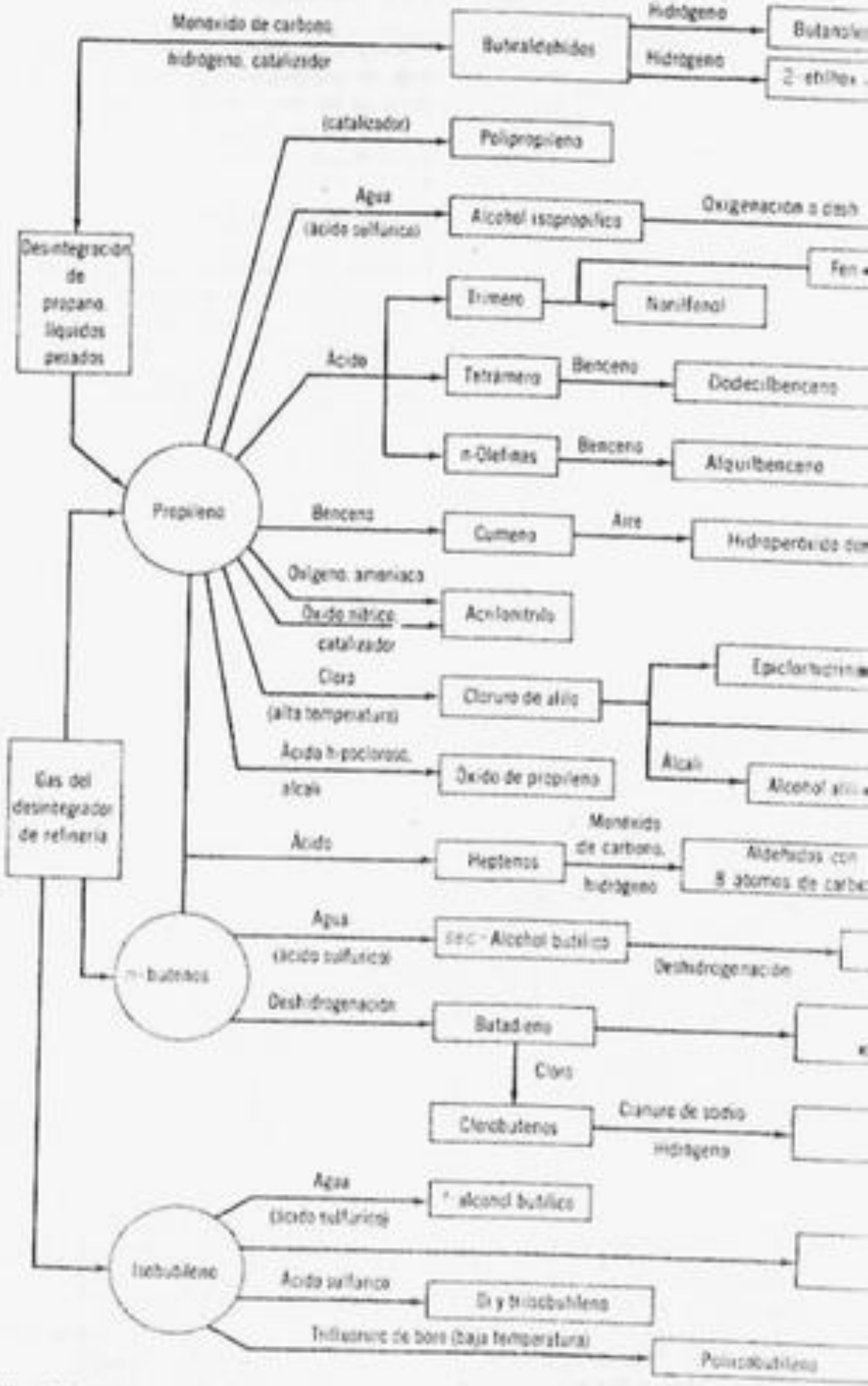
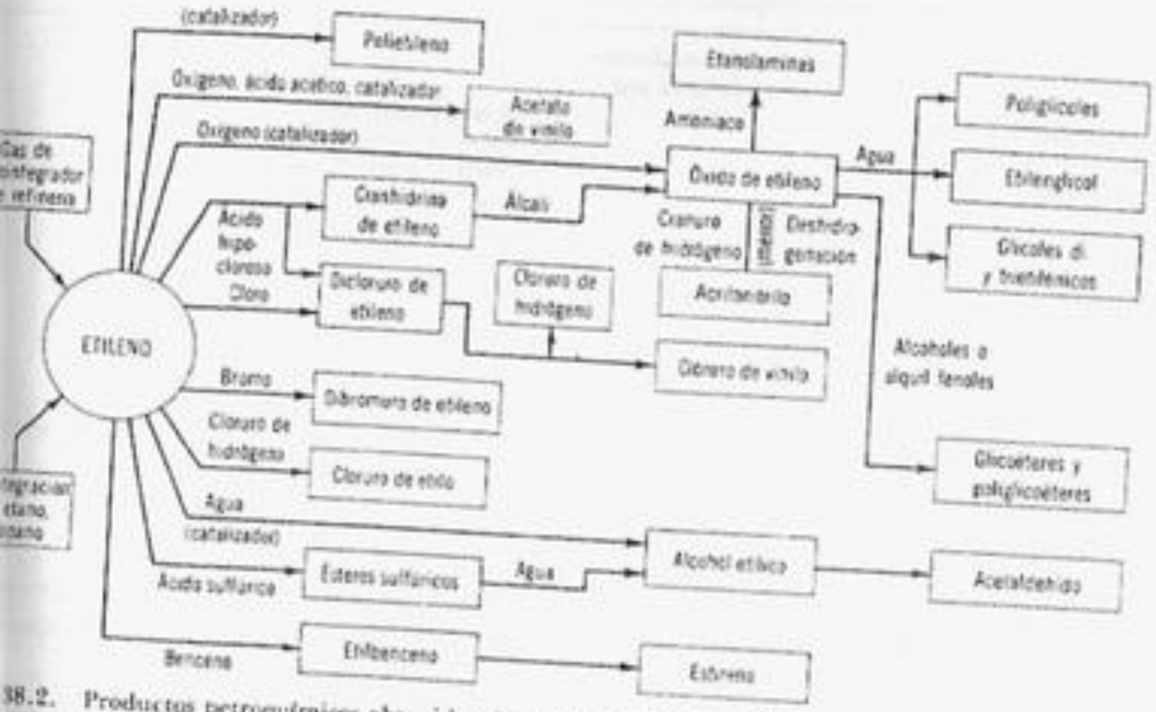


Fig. 38.3. Productos petroquímicos obtenidos del propileno y los butenos. (*McG*... *of Science and Technology*, vol. 10, 1982, p. 65.)



38.2. Productos petroquímicos obtenidos del etileno. *(McGraw-Hill Encyclopedia of Science and* ...*nology*, 5a. ed., vol. 10, 1982, p. 65.)

...*a 38.4* Productos petroquímicos del etileno

...erivado básico	Producido anualmente, 10^6 kg (último año informado)*	Usos, porcentajes
...ceno	3474	Estireno 99, disolvente 1
...o de etilo	191	TEP 90, etil celulosa y productos farmacéuticos 5
...ro de etileno	5227	VCM 84, disolvente 7
...licol	2050	Anticongelante 38, fibras y películas de poliéster 49
...de etileno	2320	Glicol 60, etoxilatos 10, glicoéteres
...oetileno	327	Limpieza de textiles 40, limpieza de metales 21, intermediario químico 6
...no		
...ensidad (incluyendo ...DE)	3320	Plástico para película, hoja, moldeo y extrusión
...ensidad	2186	Plástico para película, hoja, moldeo y extrusión
	3182	Poliestireno 52, ABS 9, SBR 7, resinas poliéster 6, látex SB 6
...cloroetano	283	Lavado en frío 40, desengrasante con vapor 22, adhesivos 12, aerosoles 10, electrónica 6

...mente 1981.
...*hem. News* y *Chem. Mark. Rep.*

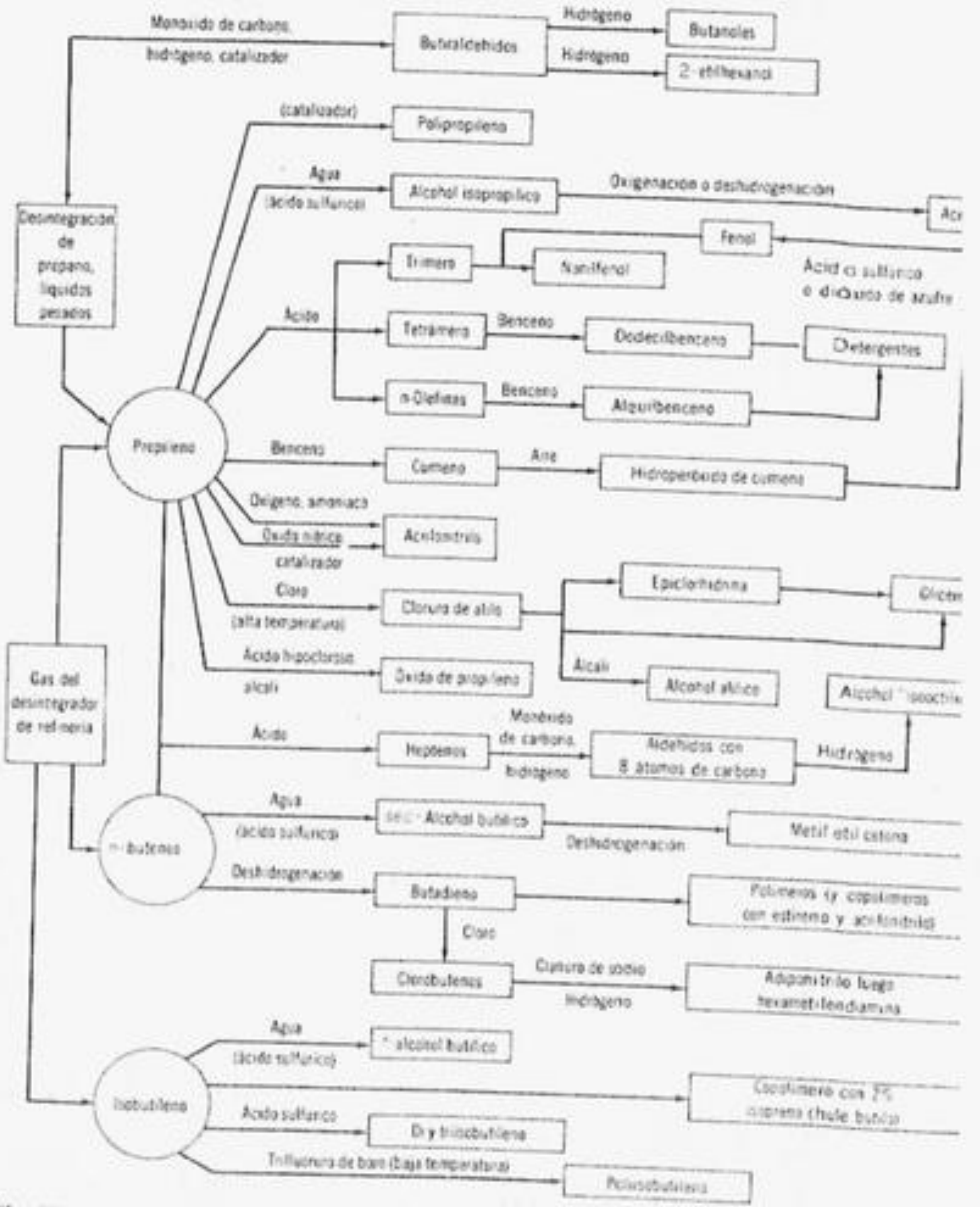


Fig. 38.3. Productos petroquímicos obtenidos del propileno y los butenos. *(McGraw-Hill Encyclopedia of Science and Technology*, vol. 10, 1982, p. 65.)

Tabla 38.5 Productos petroquímicos del propileno y de los butenos

Derivados básicos	Producido anualmente, 10^6 kg (último año informado)*	Usos, porcentajes
Acrilonitrilo	327	Vestuario 70, mobiliario doméstico 30
Butadieno	909	SBR 40, polibutadieno 20, hexametilendiamina 10
n-Butanol	341	Acrilatos 30, glicoéteres 22, acetato de butilo 12 disolvente 11, plastificante 9, amino resinas 7
Hule butilo	409	Neumáticos, resinas de alto impacto
Cumeno	1864	Fenol y acetona
Dodeceno (tetrámero de propileno)	120	Detergentes, dodecil sulfonato
Alcohol isopropílico	845	Acetona 43, disolvente para proceso 10, disolvente para recubrimientos 10, productos farmacéuticos y cosméticos 6
Noneno (trímero de propileno)	162	Poliglicoéteres
Alcoholes oxo (2-etil hexanol)	182	Plastificantes 65, ésteres de acrilatos 15
Polipropileno	1864	Moldeo por inyección 30, fibras y filamentos, 26, extrusión 11
Óxido de propileno	818	Polioles uretano 54, propilenglicol 21, aminas y éteres 13

*Generalmente 1981.
FUENTE: *Chem. Eng. News* y *Chem. Mark. Rep.*

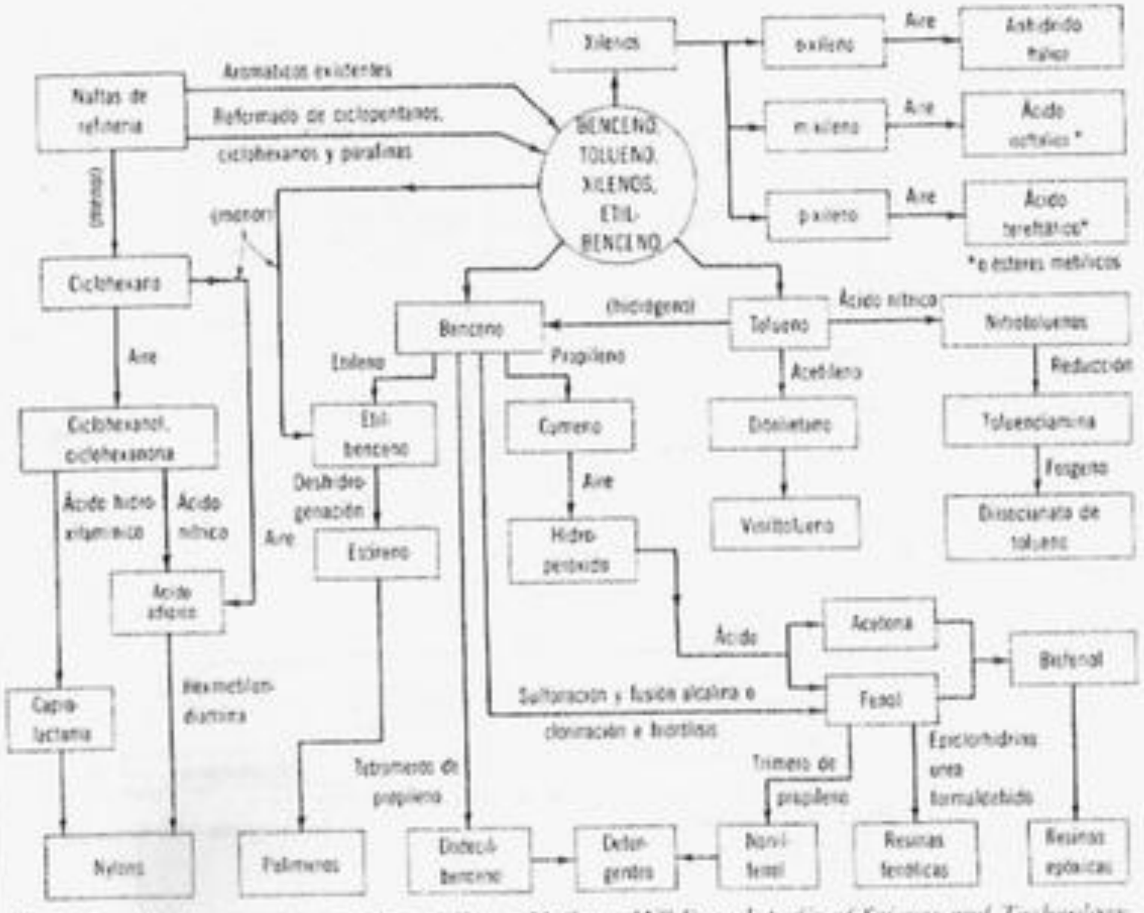


Fig. 38.4. Productos petroquímicos cíclicos. (*McGraw-Hill Encyclopedia of Science and Technology*, 5a. ed., vol. 10, 1982, p. 67.)

Tabla 38.6 Productos petroquímicos cíclicos

Derivados básicos	Producido anualmente, 10^6 kg (último año informado)*	Usos, porcentajes
Benceno	5285	Etilbenceno 49, cumeno 18, ciclohexano 15, nitrobenceno/anilina 5
Ciclohexano	682	Ácido adípico 60, caprolactama 30
Etilbenceno	3500	Estireno 99
Tolueno	3339	Elevador de octanaje, benceno y xileno
Xilenos		
p-Xileno	1864	Dimetiltereftalato y ácido tereftálico 100
o-Xileno	455	Anhídrido ftálico
m-Xileno	n.d.†	Elevador de octanaje

* Generalmente 1981.
† No disponible
FUENTES: *Chem. Eng. News* y *Chem. Mark. Rep.*

grandes distancias a muy bajo costo. Los otros métodos económicos de transporte son barcos, barcazas y, desde luego, para cantidades menores se utilizan los ferrocarriles y los autotransportes.

CONVERSIONES QUÍMICAS

Durante los primeros años se hizo hincapié en el constante aumento del número de nuevos productos. Cuando se ampliaron los usos de los nuevos productos, éstos entra-

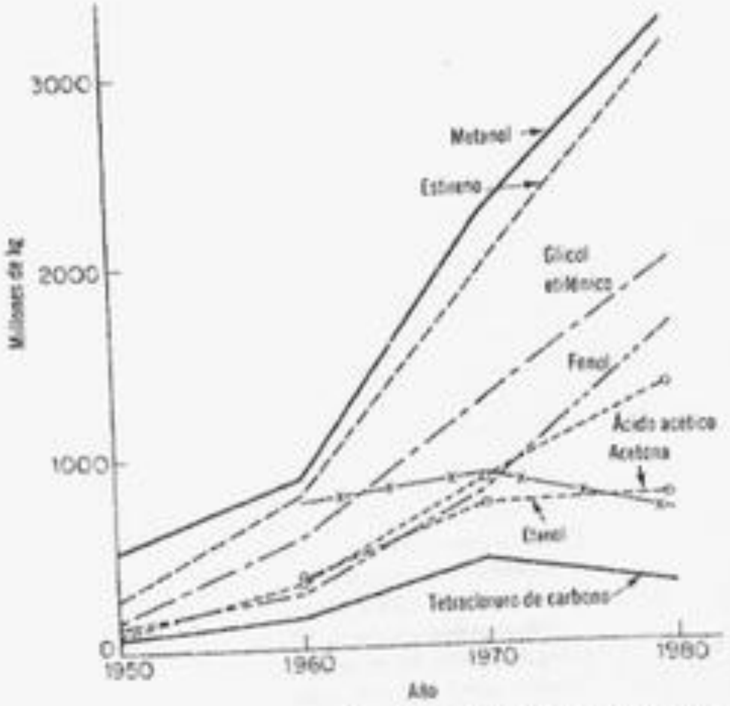


Fig. 38.5. Crecimiento y producción en Estados Unidos de productos petroquímicos importantes. (*United States International Trade Commission.*)

ron en competencia para obtener las materias primas que constantemente se escaseaban más. Ahora se pone más esfuerzo en la obtención de métodos de producción nuevos y más económicos que en productos nuevos. Muchas de las nuevas reacciones son más complicadas y novedosas. Casi todos los nuevos procesos son continuos, y se hace uso extensivo de instrumentos para análisis y control. El control con computadora ha probado su gran utilidad.

MANUFACTURA DE PRODUCTOS PETROQUÍMICOS

Los departamentos de investigación y desarrollo de varias compañías están planeando métodos novedosos y eficientes de manufacturar productos petroquímicos, y es conveniente examinarlos en forma ordenada basándonos en el tipo de conversión química. Aunque es algo antiguo, el libro de Groggins[3] es muy útil para entender estos procesos unitarios.

Descubrir un método económico adecuado para manejar una reacción química conocida no es suficiente en estos días. El control de calidad, los efectos del producto y los subproductos sobre el medio ambiente, la disposición de los drenajes, los procedimientos para combatir incendios, los problemas de arranque, seguridad, empaque y mercadeo, etc., deben combinarse en un "sistema" en el que intervengan profesionistas de diversos campos. La idea de sistema amplía el concepto de la planta más allá del mero procesamiento en que se absorben material y energía, se retiran productos y desperdicios, y se conserva o degrada energía. El sistema total debe incluir el procesamiento de información para vender y dar servicio, adaptando el total al medio ambiente, y manipular la suma total de información para obtener el máximo de los parámetros deseados. Un sistema concebido y operado adecuadamente no ofrece problemas a la sociedad. La producción de productos petroquímicos es enorme comparada con otros obtenidos por la química (más de 2×10^9 kg/año sólo para el etileno), como se ilustra en las figuras y tablas, especialmente la figura 38.5. Es probable que los nuevos desarrollos más notables sean el empleo extensivo de catalizadores selectivos para obtener mayores velocidades de reacción y mejoras en la recuperación de calor que antes se desperdiciaba porque los combustibles eran muy económicos.

ALQUILACIÓN, DESALQUILACIÓN E HIDRODESALQUILACIÓN.[4] El mayor volumen de alquilaciones químicas son principalmente de benceno con etileno para formar etilbenceno en el proceso de formación de estireno, que se analizó en el capítulo 36; el alquilbenceno lineal empleado en la manufactura de detergentes se analiza en el capítulo 26; y la alquilación benceno-propileno para formar cumeno del cual se derivan fenol y acetona. La alquilación de plomo para formar tetraetil y tetrametilo de plomo es de importancia menor porque el plomo se está eliminando como aditivo de la gasolina. La producción de gasolinas alquilatadas es mayor que cualquiera de éstos, pero los al-

[3] Groggins (ed.), *Unit Processes in Organic Syntheses*, 5th ed., McGraw-Hill, New York, 1958.

[4] Groggins, op. cit., p. 804; Sittig, *Aromatic Hydrocarbons*, Noyes, Park Ridge, N.J., 1976.

quilactos formados no se pueden aislar y los productos obtenidos r como entidades químicas. La alquilación de gasolina se analiza

El cumeno[5] es isopropil benceno y se obtiene haciendo reac propileno sobre un catalizador, que puede ser un derivado del ácic y 700 kPa. Con frecuencia se utiliza un corte de refinería de prop en vez del propileno puro, que es más costoso. Se suministra bence cial para evitar la polialquilación. Se han empleado otros cataliza ro de aluminio y ácido sulfúrico.

El etilbenceno[6] se obtiene de benceno y etileno utilizando va del más viejo sistema de reacción de una mezcla de líquido-gas cc nio como catalizador. Hay un catalizador patentado que no es ta catalizador normal de Friedel-Craft. La reacción se lleva a cabo e una unidad de lecho fijo a 370°C con una presión de 1450 a 285(los materiales polietilados y los no reaccionados para obtener un re El catalizador opera durante varios días antes de que necesite reg

La desalquilación y la hidrodesalquilación se practican ahora ra convertir moléculas en otras más deseables. Dos procesos que se

1. Tolueno o xileno o C_9 y aromáticos más pesados + H_2 (en talizador de desalquilación) = benceno principalmente.

2. 2 tolueno + un poco de H_2 (en presencia de un catalizad benceno + xilenos mixtos.

El tetraetilo de plomo se obtiene comercialmente por dos pro más antiguo de ellos incluye la reacción entre cloruro de etilo y una plomo:

$$4PbNa + 4C_2H_5Cl \rightarrow Pb(C_2H_5)_4 + 3Pb + 4NaCl$$

Un nuevo proceso electrolítico[7] utiliza el reactivo de Grignard y un para producir TEP o TMP:

$$2RMgCl + 2RCl + Pb \xrightarrow[\text{eléctrica}]{\text{corriente}} PbR_4 + 2MgCl_2$$

DESINTEGRACIÓN O PIRÓLISIS. La desintegración a gran escala s rante más de 50 años para producir negro de humo, sustancia muy en el capítulo 8. Las olefinas y diolefinas se obtienen principalment ción catalítica de varios hidrocarburos, y se realiza a gran escala. El portante producido a razón de $12.7 = 10^9$ kg/año es el etileno; se tiempo propileno como subproducto a razón de $5.9 = 10^9$ kg/año, l medio de desintegración con vapor de 760 a 870°C de temperatura

[5] Albright, Alkylation Processes, HF as a Catalyst, *Chem. Eng.* 73 (19) *Trans. AIChE* 41 463 (1945).

[6] Dwyer, Lewis, and Schneider, Efficient, Non-polluting Ethylbenzene P 83 (1) 90 (1976).

[7] *Chem. Eng.* 72 (13) 102 (1965); 72 (23) 249 (1965), Electrolytic TE (24) 77 (1964); Hard Hit Antiknocks Still Generate Cash, *Chem. Week* 1

n en competencia para obtener las materias primas que constantemente se escaseaban ás. Ahora se pone más esfuerzo en la obtención de métodos de producción nuevos y ás económicos que en productos nuevos. Muchas de las nuevas reacciones son más mplicadas y novedosas. Casi todos los nuevos procesos son continuos, y se hace uso tensivo de instrumentos para análisis y control. El control con computadora ha prodo su gran utilidad.

ANUFACTURA DE PRODUCTOS PETROQUÍMICOS

s departamentos de investigación y desarrollo de varias compañías están planeando todos novedosos y eficientes de manufacturar productos petroquímicos, y es convente examinarlos en forma ordenada basándonos en el tipo de conversión química. nque es algo antiguo, el libro de Groggins[3] es muy útil para entender estos procesos tarios.

Descubrir un método económico adecuado para manejar una reacción química ocida no es suficiente en estos días. El control de calidad, los efectos del producto y subproductos sobre el medio ambiente, la disposición de los drenajes, los procedintos para combatir incendios, los problemas de arranque, seguridad, empaque y cadeo, etc., deben combinarse en un "sistema" en el que intervengan profesionisle diversos campos. La idea de sistema amplía el concepto de la planta más allá del o procesamiento en que se absorben material y energía, se retiran productos y deslicios, y se conserva o degrada energía. El sistema total debe incluir el procesato de información para vender y dar servicio, adaptando el total al medio ambiente, y ipular la suma total de información para obtener el máximo de los parámetros de- os. Un sistema concebido y operado adecuadamente no ofrece problemas a la sod. La producción de productos petroquímicos es enorme comparada con otros nidos por la química (más de 2 X 10^9 kg/año sólo para el etileno), como se ilustra s figuras y tablas, especialmente la figura 38.5. Es probable que los nuevos dellos más notables sean el empleo extensivo de catalizadores selectivos para obtener ores velocidades de reacción y mejoras en la recuperación de calor que antes se rdiciaba porque los combustibles eran muy económicos.

ILACIÓN, DESALQUILACIÓN E HIDRODESALQUILACIÓN.[4] El mayor volumen de laciones químicas son principalmente de benceno con etileno para formar etilno en el proceso de formación de estireno, que se analizó en el capítulo 36; el alnceno lineal empleado en la manufactura de detergentes se analiza en el capítulo 26; y uilación benceno-propileno para formar cumeno del cual se derivan fenol y ace- La alquilación de plomo para formar tetraetil y tetrametilo de plomo es de imncia menor porque el plomo se está eliminando como aditivo de la gasolina. La ección de gasolinas alquilatadas es mayor que cualquiera de éstos, pero los al-

Groggins (ed.), *Unit Processes in Organic Syntheses*, 5th ed., McGraw-Hill, New York, 8.

Groggins, op. cit., p. 804; Sittig, *Aromatic Hydrocarbons*, Noyes, Park Ridge, N.J., 1976.

quilactos formados no se pueden aislar y los productos obtenidos rara vez se consid como entidades químicas. La alquilación de gasolina se analiza en el capítulo 3

El cumeno[5] es isopropil benceno y se obtiene haciendo reaccionar benceno propileno sobre un catalizador, que puede ser un derivado del ácido fosfórico, a 2 y 700 kPa. Con frecuencia se utiliza un corte de refinería de propileno-propano m en vez del propileno puro, que es más costoso. Se suministra benceno en exceso sus cial para evitar la polialquilación. Se han empleado otros catalizadores como el cl ro de aluminio y ácido sulfúrico.

El etilbenceno[6] se obtiene de benceno y etileno utilizando varias modificaci del más viejo sistema de reacción de una mezcla de líquido-gas con cloruro de alu nio como catalizador. Hay un catalizador patentado que no es tan corrosivo com catalizador normal de Friedel-Craft. La reacción se lleva a cabo en fase gaseosa so una unidad de lecho fijo a 370°C con una presión de 1450 a 2850 kPa. Se recircu los materiales polietilados y los no reaccionados para obtener un rendimiento de 98 El catalizador opera durante varios días antes de que necesite regeneración.

La desalquilación y la hidrodesalquilación se practican ahora extensivamente ra convertir moléculas en otras más deseables. Dos procesos que se utilizan mucho s

1. Tolueno o xileno o C_9 y aromáticos más pesados + H_2 (en presencia de un talizador de desalquilación) = benceno principalmente.

2. 2 tolueno + un poco de H_2 (en presencia de un catalizador de lecho fijo) benceno + xilenos mixtos.

El tetraetilo de plomo se obtiene comercialmente por dos procesos. El primero más antiguo de ellos incluye la reacción entre cloruro de etilo y una aleación de sodi plomo:

$$4PbNa + 4C_2H_5Cl \rightarrow Pb(C_2H_5)_4 + 3Pb + 4NaCl$$

Un nuevo proceso electrolítico[7] utiliza el reactivo de Grignard y una celda electrolític para producir TEP o TMP:

$$2RMgCl + 2RCl + Pb \xrightarrow[\text{ch.}]{\text{corriente}} PbR_4 + 2MgCl_2$$

DESINTEGRACIÓN O PIRÓLISIS. La desintegración a gran escala se ha utilizado du rante más de 50 años para producir negro de humo, sustancia muy útil que se analiz en el capítulo 8. Las olefinas y diolefinas se obtienen principalmente de la desintegra ción catalítica de varios hidrocarburos, y se realiza a gran escala. El producto más im portante producido a razón de 12.7 = 10^9 kg/año es el etileno; se obtiene al mismo tiempo propileno como subproducto a razón de 5.9 = 10^9 kg/año, lo que se logra por medio de desintegración con vapor de 760 a 870°C de temperatura con un tiempo de

[5]Albright, Alkylation Processes, HF as a Catalyst, *Chem. Eng.* 73 (19) 205 (1966); Matox, *Trans. AIChE* 41 465 (1945).

[6]Dwyer, Lewis, and Schneider, Efficient, Non-polluting Ethylbenzene Process, *Chem. Eng.* 83 (1) 90 (1976).

[7]*Chem. Eng.* 72 (13) 102 (1965); 72 (23) 249 (1965); Electrolytic TEL, *Chem. Week* 94 (24) 77 (1964); Hard Hit Antiknocks Still Generate Cash, *Chem. Week* 132 (3) 50 (19..)

residencia muy corto. Antes del proceso de separación hay que enfriar y luego comprimir a 3.5 MPa. En el producto se encuentran etileno, propileno, butadieno y aromáticos. En la actualidad se prefiere emplear hidrocarburos de bajo peso molecular (gas natural) como materia prima, pero se utilizarán cantidades mayores de hidrocarburos pesados.

El *acetileno* se obtiene mediante desintegración y se usa en cantidades sustanciales. Su fabricación se analiza en el capítulo 7.

Las α-olefinas[8] que se utilizan en la fabricación de dtergentes se pueden obtener mediante desintegración de parafinas pesadas, pero muchas α-olefinas se obtienen por aglimerización de hidrocarburos ligeros como el etileno, y otras con los procesos Alfol o Ziegler que inclyen el uso de trialquilato de aluminio. Las α-olefinas con 12 a 18 átomos de carbono son especialmente deseables para obtener alquilatos detergentes debido a su fácil biodegradabilidad.

DESHIDRATACIÓN. La deshidratación se utiliza comúnmente para la producción de éteres por deshidratación de alcoholes. Se obtiene mucho éter dietílico por deshidratación de alcohol etílico con ácido sulfúrico como agente deshidratante. La deshidratación en fase vapor sobre catalizadores como alúmina se practica también. La hidratación de olefinas para producir alcoholes, generalmente con un catalizador ácido, produce cantidades importantes de éteres como subproducto. La reacción inversa de éteres a alcoholes se puede lograr mediante la recirculación de éteres sobre un catalizador.

ESTERIFICACIÓN CON ÁCIDOS INORGÁNICOS[9]. Hay una variedad de disolventes, monómeros, medicinas, perfumes y explosivos que se obtienen de ésteres del ácido nítrico. En el capítulo 22 se analizan el trinitrato de glicerina, el tetranitrato de pentraeritritol (TNPE), el dinitrato de glicol y el nitrato de celulosa.

ESTERIFICACIÓN DE ALCOHOLES ORGÁNICOS Y ÁCIDOS.[10] El acetato de etilo ha sido un disolvente importante, sobre todo para lacas durante muchos años. Generalmente se vende como una solución al 85% y se vendieron 10.6×10^6 kg en Estados Unidos en 1980. Otros ésteres fabricados en gran escala son el acetato de *n*-butilo (53.7×10^6 kg/año) y el acetato de isobutilo (36.6×10^6 kg/año). La síntesis de ésteres es relativamente sencilla. El alcohol y un ácido se calientan en presencia de un poco de ácido sulfúrico, y la reacción se completa mediante la eliminación de los productos formados (generalmente por destilación) y empleando exceso de uno de los reaccionantes. En el caso del acetato de etilo, la esterificación tiene lugar en una columna que produce vapores de un azeotropo terciario (punto de ebullición 70.2°C: con 82.2% de acetato de etilo, 8.4% de alcohol y 9% de agua). Se puede añadir alcohol a los vapores condensados para extraer el alcohol que luego se purifica y se regresa a la columna donde reacciona.

[8] Freitas and Gum, Shell's Higher Olefins Process. *Chem. Eng. Prog.* 75 (1) 73 (1979).

[9] Groggins, op. cit., p. 694.

[10] Groggins, op. cit., p. 727; Lowenheim and Moran, *Industrial Chemistry*, 4th ed., Wiley-Interscience, New York, 1975, p. 350.

Los acetatos amílicos, butílico e isopropílico se obtienen del ácido acético con los alcoholes correspondientes. Todos son disolventes útiles para lacas y su lenta velocidad de evaporación (comparada con la acetona o el acetato de etilo) evita que la temperatura en la superficie de la laca que se está secando sea menor que el punto de rocío, que puede causar condensación en la película y una apariencia moteada en la superficie. Este fenómeno se conoce como *blushing* (ruborizado). Hay otros ésteres de importancia que se utilizan en perfumería y como plastificantes. Entre ellos podemos mencionar el salicilato de metilo, el antranilato de metilo y los ftalatos de dietilo, dibutilo y 2-etilhexilo.

La esterificación de olefinas produce ésteres insaturados de vinilo que se emplean en reacciones de polimerización. Los más importantes son: acetato de vinilo (929×10^6 kg/año), cloruro de vinilo (2954×10^6 kg/año), acrilonitrilo (327×10^6 kg/año) y fluoruro de vinilo. La reacción de adición se puede llevar a cabo en fase líquida, vapor o mixta; la elección depende de las propiedades del ácido. Se debe tener cuidado para reducir la polimerización del éster vinílico producido.

El *acetato de vinilo*[11] se fabrica haciendo reaccionar etileno con ácido acético en fase vapor sobre un catalizador soportado de paladio.

$$H_2C{=}CH_2 + CH_3COOH + \tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow CH_3COOCH{=}CH_2 + H_2O$$

La reacción se lleva a cabo en un reactor tubular de lecho fijo y es altamente exotérmica. En condiciones adecuadas, el único subproducto importante en CO_2. Se recupera suficiente calor es forma de vapor para llevar a cabo la destilación de recuperación, y la reacción tiene lugar de 175 a 200°C bajo presión de 475 a 1000 kPa. Para evitar la polimerización, se añade un inhibidor como difenilamina o hidroquinona. Las unidades para este proceso son bastante grandes y algunas producen 50×10^6 kg/año.

En un proceso más antiguo se hace reaccionar acetileno con ácido acético en fase líquida. La mayor parte del acetato de vinilo se produce actualmente a partir de etileno.

El *cloropreno*, monómero que se utiliza para fabricar neopreno, es el éster clorovinílico del ácido clorhídrico. Se puede obtener mediante polimerización del acetileno hasta formar vinil acetileno utilizando como catalizador una solución débil de NH_4Cl, Cu_2Cl_2 y KCl. Se condensa el agua que sale del reactor con los gases y luego se somete a destilación fraccionada. Después se hace reaccionar ácido clorhídrico acuoso a 35 - 45°C con el vinil acetileno en presencia de Cu_2Cl_2 para obtener cloropreno (2-cloro-1,3-butadieno).

$$2HC{\equiv}CH \xrightarrow{55\text{-}65^\circ C} \underset{\text{Vinil acetileno}}{CH_2{=}CH{\equiv}CH} + HCl \xrightarrow[45^\circ C]{Cu_2Cl_2} \underset{\text{Cloropreno}}{CH_2{=}\underset{Cl}{C}{-}CH{=}CH_2}$$

Los ésteres del alcohol alílico, por ejemplo, dialil fosfato, se utilizan como monómeros bifuncionales de polimerización. Se puede obtener por esterificación de anhídrido ftálico con alcohol alílico. Varios ésteres acrílicos, como acrilatos de etilo o metilo, se utilizan mucho y se pueden obtener de ácido acrílico con el alcohol apropiado. Los ésteres son más volátiles que los alcoholes correspondientes.

[11] *Hydrocarbon Process.* 60 (11) 234 (1981).

HALOGENACIÓN E HIDROHALOGENACIÓN.[12] Se han estudiado las halogenaciones en líquidos y vapores y se encuentra que todas producen mezclas de productos. La regla informal "se obtiene de todo" parece que se aplica generalmente, y el mayor problema es con frecuencia dirigir el curso de la reacción hacia la preponderancia del producto deseado. Muchas veces es igualmente difícil la separación de la mezcla en sus componentes.

Casi todas las clorinaciones producen HCl como subproducto, y durante anos se buscó un método de utilizarlo para clorinaciones. El proceso Deacon se mencionó con más frecuencia; en él se emplea la siguiente reacción:

$$4HCl + O_2 \rightleftharpoons 2H_2O + 2Cl_2$$

Debido a que ésta es una reacción de equilibrio que no favorece el lado derecho, y porque la mayor parte de los componentes son altamente corrosivos respecto a los materiales comunes de construcción, esta reacción nunca tuvo buen éxito comercial. Sin embargo, la reacción se puede utilizar, y se lleva a cabo mediante el procedimiento de oxiclorinación. En éste el cloro reacciona con una sustancia reactiva tan pronto como se forma, y así se lleva la reacción hasta su fin.

Veamos la oxiclorinación del metano:

$$CH_4 + HCl + O_2 \rightarrow CH_3Cl, CH_2Cl_2, CHCl_3, CCl_4 + H_2O$$

+ algunos de los más altos hidrocarburos clorinados

Esta clorinación se puede efectuar con Cl_2, pero se formará una molécula de HCl por cada Cl que se introduce, y esto debe tomarse en cuenta para evitar la contaminación del medio ambiente. Con frecuencia encontramos HCl de bajo costo disponible como subproducto de otras operaciones. Los cloruros cuproso y cúprico, con algo de cloruro potásico formando un catalizador salino fundido, aumentan la velocidad de la reacción. La figura 38.6 nos muestra un diagrama de flujo para una instalación comercial. Todos los compuestos clorados que se producen se recirculan y se consumen quedando solamente N_2, CO_2 y H_2O como efluentes no contaminantes. Los clorometanos se utilizan mucho y su producción es considerable.

En la figura 38.6, el cloro y el metano nuevo y recirculado se cargan en la relación 0.6/1.0. Dentro del reactor se mantiene una temperatura de 340 a 370°C. La conversión del cloro es total y la conversión de metano es de alrededor del 65%. Se evita la ig-

Tabla 38.7 Producción y usos de los clorometanos.

Clorometanos	Producción en 10^6 kg año (para 1980)	Usos, porcentajes
Cloruro de metilo, CH_3Cl	177	Silicones 57, TMP 9, metil celulosa 4.
Cloruro de metileno, CH_2Cl_2	254 227(1982)	Eliminador de pintura 30, impulsor para aerosol 20, desengrasante 10
Cloroformo, $CHCl_3$	183	Fluorocarbonos 90, diversos
Tetracloruro de carbono, CCl_4	322	Fluorocarbonos 95, fumigante, desengrasante

[12] Groggins, op. cit., p. 204; Belohlar and McBee, Halogenation, *Ind. Eng. Chem.*, annual review supplement, 1962, p. 77.

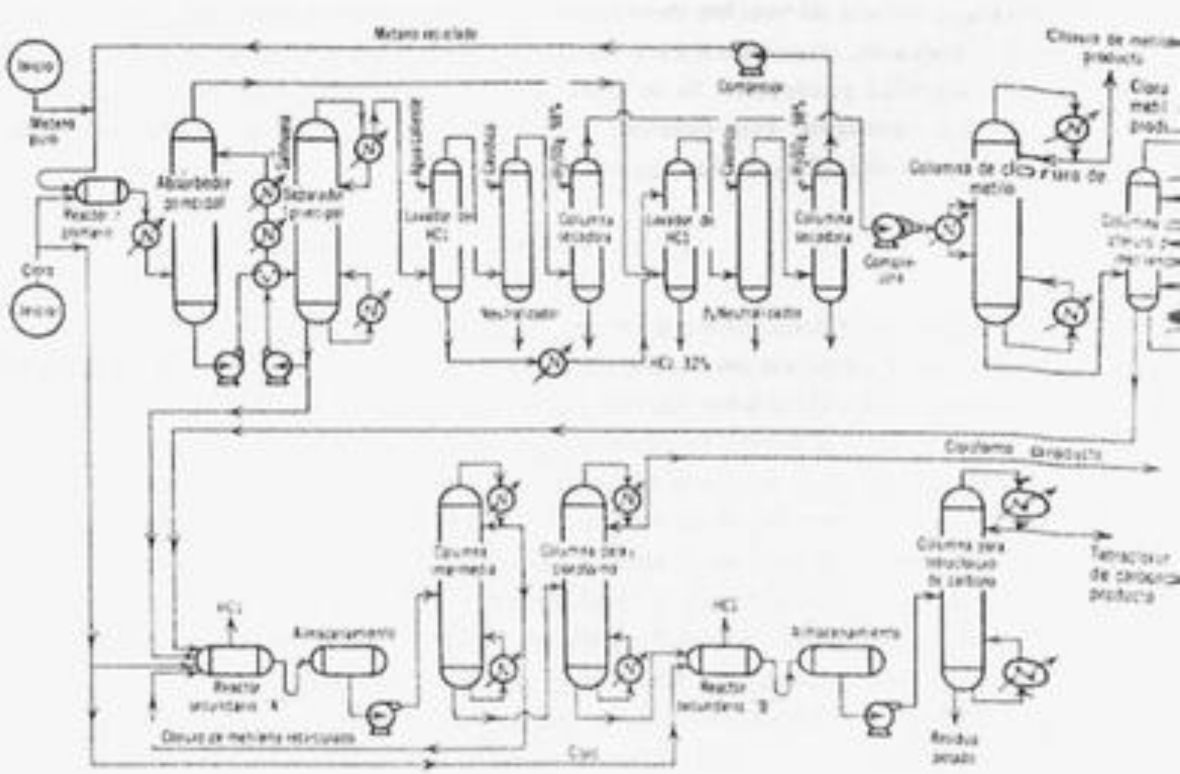


Fig. 38.6. Diagrama de flujo de la clorinación de metano. Los lavadores de HCl pueden ser de car-
no Karbate. *(Petroleum Refiner.)*

nición utilizando en el reactor canales angostos con altas velocidades. El produc
reacción contiene hidrocarburos clorinados en las siguientes proporciones: CH_3C
CH_2Cl_2, 3; $CHCl_3$, 1; CCl_4, 0.25. También se encuentran metanos sin reacci
HCl, Cl_2, y productos clorinados más pesados, y se obtienen clorinaciones secund
a la temperatura ambiente en un reactor A catalizado con luz, que convierte el c
ro de metileno en cloroformo, y en un reactor B que convierte el cloroformo en tetracl
de carbono. Se pueden cambiar las relaciones de reactivos y temperaturas, así c
las relaciones de recirculación para variar en algo la mezcla de productos y satisfac
demandas cambiantes del mercado.

Clorinación de etano.[13] El etano se puede clorinar en condiciones muy simi
a las del metanol para obtener una mezcla de etanos clorinados. El cloruro de
(demanda: 214 × 10^6 kg en 1979) se ha utilizado principalmente (90%) en la fab
ción de tetraetilo de plomo, que puede obtenerse por cualquiera de tres métod

$$CH_3CH_3 + Cl_2 \rightarrow CH_3CH_2Cl + HCl \text{ (clorinación tradicional)}$$

$$CH_2{=}CH_2 + HCl \xrightarrow{AlCl_3} CH_3CH_2Cl$$

(Saturación de olefinas Friedel-Crafts para agotar el HCl de la reacción 1)

$$CH_3CH_3 + HCl + \tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow CH_3CH_2Cl + H_2O \text{ (oxiclorinación)}$$

[13] Shell Development, U.S. Patent 2,246,082; Lowenheim and Moran, op. cit., p. 371; Sitt

Dicloruro de etileno.[14] Cuando añadimos cloro a olefinas como el etileno, se forma una mezcla de muchos derivados: dicloruro de etileno, dicloroetileno, tricloroetileno, tetracloroetano, clorometanos y clorometanos superiores. Con otros halógenos se obtienen mezclas parecidas. Si se tiene cuidado, se logran buenos rendimientos de los productos deseados. Por ejemplo, el dicloruro de etileno se puede preparar con un rendimiento del 96% de la siguiente manera:

$$H_2C{=}CH_2 + Cl_2 \rightarrow CH_2ClCH_2Cl$$

Los vapores de bromuro de etileno (como catalizador) y el gas Cl_2 encuentran una corriente de etileno en una torre de clorinación a una temperatura de 40 o 50°C. La torre tiene un condensador parcial para separar el catalizador del bromuro de etileno para recircularlo y luego un condensador-separador que separa el etileno que no ha reaccionado para recircularlo también. Por destilación fraccionada se separan los materiales de más alto punto de ebullición. La oxiclorinación también se puede utilizar para obtener productos mezclados, como en el caso del metano. El dicloruro de etileno se utiliza en la obtención de etilendiamina y el hule Thiokol.

El *percloroetileno* (tetracloroetileno, $CCl_2{=}CCl_2$)[15] se utiliza en la limpieza de textiles y en el desengrasado en fase vapor, habiéndose consumido 327 × 10^6 kg/año en 1981. El 1,1,1-tricloroetileno (283 × 10^6 kg/año en 1981) se obtiene generalmente en el mismo equipo o como coproducto. Tanto la clorinación como la oxiclorinación se utilizan para proporcionar los reactivos necesarios. Las reacciones siguen el mismo patrón que las de la clorinación de etano y metano. Sin embargo, las temperaturas, presiones y relaciones de los reactivos son algo diferentes. El *tricloroetano* se utiliza para desengrasar en fase vapor o en frío, el 62%; en adhesivo, 12%; en aerosoles, 10%; y en electrónica, 6%.

La clorinólisis se utiliza para deshacerse de hidrocarburos clorinados indeseables de uno a tres átomos. Aquéllos se hacen reaccionar a temperatura alta (700°C) con cloro para obtener una mezcla de tetracloruro de carbono y percloroetileno, que se pueden recircular para obtener otros productos clorinados si así se desea. Cuando se obtiene tricloroetileno de acetileno, se puede continuar la clorinación hasta pentacloroetano y luego se trata con lechada de cal para formar percloroetileno, pero no es muy rentable.

HIDRATACIÓN E HIDRÓLISIS.[16] El alcohol etílico sintético (5.0 × 10^8 kg utilizados en 1982) se considera generalmente como un producto de fermentación, pero la mayor parte se fabrica mediante hidratación de etileno. Ni la interferencia del gobierno en el mercado ni la demanda de producción a partir de los enormes sobrantes de granos han hecho cambiar el costo: el alcohol obtenido de etileno es más puro y más barato.

En un proceso más antiguo se disuelve etileno en ácido sulfúrico para formar sulfato de etilo, que luego se hidroliza para formar etanol. Siempre se forma algo de éter como subproducto, que se puede vender o recircular.

[14]Lowenheim and Moran, op. cit., p. 392.

[15]*Hydrocarbon Process.* **60** (11) 195 (1981).

[16]Lowenheim and Moran, op. cit., p. 356; Groggins, op. cit., p. 750.

$$3H_2C{=}CH_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow C_2H_5HSO_4 + (C_2H_5)_2SO_4$$
$$C_2H_5HSO_4 + (C_2H_5)_2SO_4 + H_2O \rightarrow 3C_2H_5OH + 2H_2SO_4 \text{ (diluido con agua)}$$

El rendimiento es de 90% con un 5 a 10% de $C_2H_5OC_2H_5$. Un método de hidratación directo (Fig. 38.7) se utiliza actualmente para más del 85% de la producción:

$$CH_2{=}CH_2 + H_2O \xrightarrow[300°C\ 6.8\ MPa]{H_3PO_4} C_2H_5OH \qquad \Delta H = -40.2\ kJ$$

Se emplea como catalizador H_3PO_4 a 300°C y 6.8 MPa con un rendimiento de 92%; la conversión en cada paso es de 4 a 25%, dependiendo de la actividad del catalizador empleado. Se combinan etileno y agua con una corriente de recirculación en una relación etileno-agua = 1/0.6 (relación molar), en un horno que calienta la mezcla a 300°C, y los gases reaccionan sobre el catalizador de ácido fosfórico absorbido en tierra diatomácea. Los reactivos no reaccionados se separan y recirculan. El acetaldehído como subproducto es hidrogenado sobre un catalizador para formar más alcohol.

Debido principalmente a la presión política y a los subsidios gubernamentales, en Estados Unidos la producción de alcohol de fermentación está creciendo astronómicamente. Mucho etanol y metanol están combinándose para formar mezclas combustibles, que se suelen denominar gasohol. En Brasil se está llevando a cabo un gran experimento respecto al uso de alcohol puro como combustible para motores. Los resultados de estos experimentos permanecen económicamente sin esclarecer. El alcohol de fermentación se analizó en el capítulo 31 junto con los procedimientos para obtener alcohol absoluto (anhidro). El contenido máximo de alcohol que se puede obtener por destilación simple es de 95%, y así no se puede mezclar con gasolina. El alcohol anhidro sí se mezcla con gasolina, pero la adición de una pequeña cantidad de humedad causa su separación. También puede absorber humedad del aire. A pesar de estas desventajas, parece probable que los alcoholes llegarán finalmente a ser combustibles en volúmenes importantes.

El *alcohol isopropílico*[17] se utiliza mucho (8.4 × 10^8 kg en 1981) y se obtiene fácilmente; es el primero de los productos petroquímicos. Se utiliza para la obtención de

[17]Onoue, Mizutani, Akiyama, and Izumi, Hydration with Water, *CHEMTECH* **8** (7) 432 (1978); *Hydrocarbon Process.* **60** (11) 182–184 (1981).

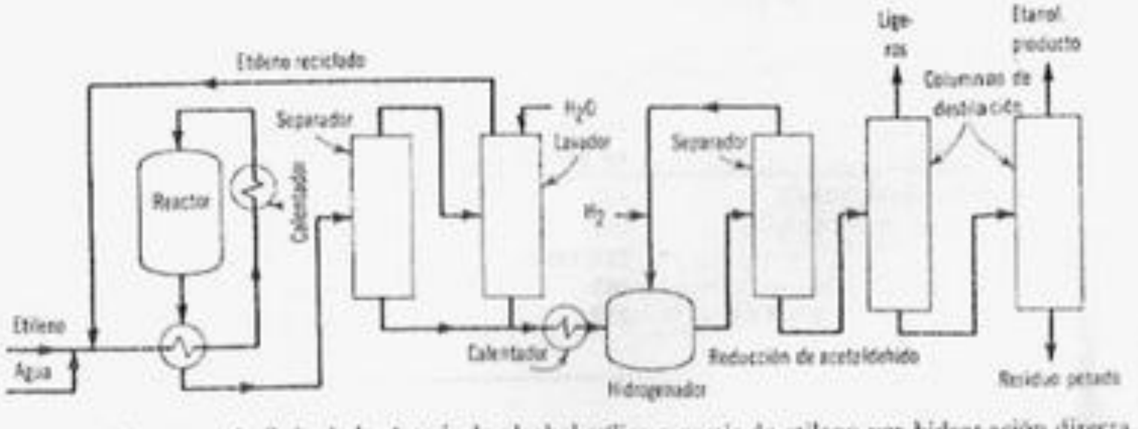


Fig. 38.7. Diagrama de flujo de la síntesis de alcohol etílico a partir de etileno por hidratación directa

acetona, 23% (este uso está declinando debido a la competencia del proceso cumeno que rinde fenol y acetona, y la proporción actual es probablemente considerable menor que esto); disolvente para proceso, 10%; cosméticos, 8%, y derivados químicos, 6%. Hay cuatro procesos en competencia: (1) un proceso con ácido sulfúrico similar al que se describe para la hidratación del etanol, (2) una hidratación en fase gaseosa utilizando un lecho fijo con catalizador de ácido fosfórico soportado, (3) una reacción en fase mixta que utiliza un catalizador de resina de intercambio de cationes y (4) una hidratación en fase líquida en presencia de un catalizador de tungsteno disuelto. Las reacciones 2, 3 y 4 son esencialmente procesos de hidratación directa.

$$H_3C-CH=CH_2 + H_2O \xrightarrow{\text{catalizador}} CH_3CHOHCH_3$$

La conversión por paso varía desde un mínimo de 5 hasta un máximo de 70% para la reacción en fase gaseosa. La reacción 1 es ciertamente obsoleta debido al costo de utilizar ácido sulfúrico y sus problemas de contaminación. Los otros procesos son competitivos, no contaminan y dependen de la vida del catalizador y los problemas de recirculación para continuar siendo económicos.

El butanol secundario se puede obtener mediante procesos similares a los descritos para el etileno y el propileno.

HIDROGENACIÓN, DESHIDROGENACIÓN. La hidrogenación proporciona muchos productos químicos útiles, y su empleo está aumentando espectacularmente, sobre todo en la industria de refinería del petróleo. El costo del hidrógeno es el factor principal que restringe su crecimiento. Para la producción de hidrógeno véase el capítulo 7. Además de saturar las dobles ligaduras, la hidrogenación se puede utilizar para eliminar otros elementos de la molécula. Estos elementos incluyen oxígeno, nitrógeno, halógenos y sobre todo azufre. La desintegración en presencia de hidrógeno es muy eficaz para eliminar el azufre de las fracciones pesadas de petróleo, con lo cual se obtienen productos de alta calidad. Aunque ocasionalmente el hidrógeno para una reacción se suministra mediante moléculas donadoras y algunos procesos antiguos emplean hidrógeno generado por la acción de un ácido o de un álcali sobre un metal, el hidrógeno gaseoso es el reactivo de hidrogenación que se suelen emplear. Las hidrogenaciones se llevan a cabo casi siempre en presencia de un catalizador y con temperatura y presión elevadas. Los catalizadores comunes son los metales nobles, níquel, cobre y varias combinaciones de óxidos metálicos. Con presiones más bajas y temperaturas más altas se favorece la deshidrogenación, pero los catalizadores empleados son los mismos que para la hidrogenación. El amoniaco, aun cuando generalmente no se considera un producto petroquímico, es muy importante y se analiza en el capítulo 18.

El *metanol*[18] se elabora mediante procesos muy parecidos a los que se utilizan para el amoniaco, utilizando CO y H_2 del gas de síntesis como materias primas y con un catalizador a base de cobre (Fig. 38.8):

$$CO + H_2 \rightarrow CH_3OH \qquad \Delta H = -103 \text{ MJ}$$

[18]Supp, Technology of Lurgi's Low Pressure Methanol Process, *CHEMTECH* 3 (7) 430 (1973).

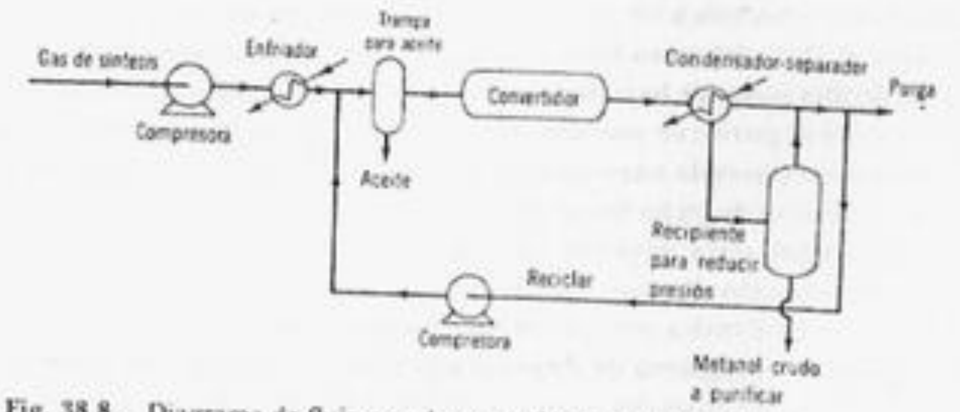


Fig. 38.8. Diagrama de flujo para la conversión de gas de síntesis en metanol.

Su producción es grande, fue de 3.30×10^9 kg en 1982, y probablemente se
tal vez enorme. Hay gran interés en este material como combustible de uso g
producción a partir de biomasa se está estudiando con todo cuidado, y la lite
tá llena de ideas especulativas.[19] Al igual que el amoniaco, en años recientes
que la presión para la síntesis desciende de 8 MPa hasta alrededor de 3 MPa
es posible el empleo de compresoras centrífugas y ha dado lugar a ahorros
rables. Los nuevos catalizadores han logrado aumentar la conversión. El pro
guo de alta presión utilizaba catalizadores de zinc-cromo, pero las unidade
presión utilizan catalizadores de cobre muy activos; últimamente se han des
catalizadores con dimensiones medidas en micrones mezclados con líqu
pueden convertir hasta el 25% por paso. El contacto de gases de síntesis con
dores de hierro caliente completan las reacciones y también forman iones c
volátiles que desactivan el catalizador de cobre. Algunos reactores se forran co
La tabla 38.7 muestra el efecto de la temperatura y la presión sobre la síntesis de

[19]Frank, Methanol: Emerging Uses, New Syntheses, *CHEMTECH* 12 (6) 358 (19
gin, Methanol: Future Fuel for Electric Utilities? *Chem. Eng. News* 60 (29) 4
McCallum et al., Alcohol Fuels for Highway Vehicles, *Chem. Eng. Prog.* 78 (7) 52

Tabla 38.8 Información sobre la síntesis de metanol

Constante de equilibrio		Efecto de la presión sobre equilibrio de la conversión	
Temperatura, °C	K_p	Presión MPa a 300°C	Porcentaje de conversión a alcohol metílico líquido en una pasada
200	1.7×10^{-2}	100	
300	1.3×10^{-4}	500	8.0
400	1.1×10^{-5}	1000	24.2
		2000	48.7
		3000	62.3

FUENTES: *Ind. Eng. Chem.* 32 147 (1940); Goldestean and Waddams, *Petroleum Chemicals Industry*
1967, p. 55; cf. información

La fabricación de gas de síntesis y el ajuste de su composición se analiza en el capítulo 6. La fabricación económica de este gas es vitalmente importante, porque su costo constituye casi el 75% del costo final del metanol. Se utilizan procesos de oxidación parcial tanto de alta como de baja presión. Debido a que el catalizador es afectado por el azufre, los gases se purifican por uno de varios procesos de eliminación de azufre, y luego se alimentan a través de intercambiadores de calor hacia uno de dos tipos de reactores. Con los reactores de lecho fijo se puede generar vapor de alrededor de 4.5 MPa, en cantidad suficiente para impulsar los compresores de gas. Un tipo de reactor de bandeja con introducción de gases para enfriamiento casi arriba de cada lecho ofrece una operación casi isotérmica pero no da una recuperación de calor adecuada. La figura 38.8 muestra un diagrama de flujo para la planta Lurgi de baja presión, que es de 5 a 8 MPa, y la temperatura del reactor es de 250 a 260°C. Las impurezas de punto de ebullición alto y bajo se eliminan en dos columnas y los gases que no reaccionaron se recirculan. Con las oscilaciones de mercado, algunas plantas de metanol se han convertido en plantas de amoniaco (y viceversa) sin tener que hacer cambios mayores.

El *estireno* se produce a partir de etilbenceno por hidrogenación; se encuentra un diagrama de flujo en la figura 36.3.

Muchas *cetonas*[20] alifáticas de bajo peso molecular se fabrican mediante deshidratación de alcoholes. De esta manera se pueden fabricar acetona, metil etil cetona y ciclohexanona. La producción de ciclohexanona se estudia más adelante en este capítulo bajo el tema de caprolactama.

La acetona es la cetona que se emplea en mayor cantidad (8.1×10^8 kg en 1981) y casi toda se produce actualmente como subproducto en la fabricación de fenol a partir de cumeno. La fabricación a partir de isopropanol sigue la siguiente reacción:

$$(CH_3)_2CHOH\,(g) \longrightarrow (CH_3)_2CO\,(g) + H_2\,(g) \qquad \Delta H = -62.9\ \text{MJ}$$

Esta reacción tiene lugar alrededor de 200 kPa y 350°C dando una conversión del 85 al 90%; después sigue una purificación mediante destilación. Debido a la competencia y a la decreciente demanda de acetona, la fabricación a partir de isopropanol está pasando por tiempos difíciles y todas las plantas en Estados Unidos se encuentran ya cerradas. Durante periodos de actividad comercial más normal, estas plantas fabrican alrededor de un tercio de la acetona utilizada.

NITRACIÓN.[21] La nitración ofrece un método para convertir parafinas no reactivas en sustancias reactivas sin necesidad de desintegración. Debido a que el ácido nítrico y los óxidos de nitrógeno son agentes oxidantes fuertes, siempre hay oxidación durante la nitración. La nitración de productos aromáticos ha sido importante desde principios del siglo, en especial para la manufactura de explosivos. El nitrobenceno (Cap. 39) es probablemente el más importante producto de nitración. Ciertos ésteres del ácido nítrico (nitrato de celulosa, PETN, trinitrato de glicerilo) se consideran con frecuencia como compuestos nitro (nitro-celulosa, nitroglicerina), pero se debe evitar esta terminología.

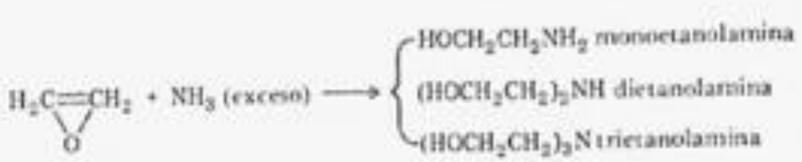
[20]Ketones, *Hydrocarbon Process.* **60** (11) 174 (1981); Groggins, op. cit., p. 523.

[21]Groggins, op. cit., p. 60 ff.; Albright and Hanson (eds.), *Industrial and Laboratory Nitrations*, ACS, Columbus, Ohio, 1975.

Nitroparafinas.[22] La nitración en fase vapor de hidrocarburos parafínicos, en particular el propano, se puede llevar a cabo sin catalizador por contacto de un gran exceso de hidrocarburo y vapores de ácido nítrico a 400°C aproximadamente, seguido de enfriamiento por inmersión. Se obtiene una multitud de productos nitrados y oxidados de la nitración del propano: aparecen nitrometano, nitroetano, nitropropanos, CO_2, etc., pero los rendimientos de productos útiles son moderados. Los materiales de construcción deben ser muy resistentes a la oxidación y por lo general son de acero forrado con cerámica. Las nitroparafinas tienen uso limitado como combustible para automóviles de carreras, submarinos y en aeromodelismo. Sus productos de reducción, las aminas, y otros compuestos hidroxigenados que resultan de la condensación del aldol ha hecho posible gran número de síntesis alifáticas nuevas debido a su alta reactividad.

AMINACIÓN.[23] La aminación, o reacción con amoniaco, se utiliza para formar las aminas tanto alifáticas como aromáticas. La reducción de compuestos nitrogenados es el proceso tradicional para la producción de aminas, pero el amoniaco o el amoniaco sustituido (aminas) reaccionan directamente para formar aminas. En la producción de anilina mediante aminación ahora excede a la producida mediante reducción (de nitrobenceno). Veáse el capítulo 39.

Las *etanolaminas* son muy útiles, porque la alcalinidad de los compuestos varía con el grado de sustitución, disponiéndose de gran variedad de propiedades a partir de sus sales. Se obtiene una mezcla en equilibrio de las tres aminas cuando se burbuje óxido de etileno a través de amoniaco acuoso al 28% a una temperatura de 30 a 40°C. Mediante la recirculación de los productos de la reacción, alterando las temperaturas, presiones y la relación de amoniaco con el óxido de etileno, pero siempre con un exceso de amoniaco, es posible que predomine la amina deseada. El gas diluyente alter también la relación de productos.



Después de la reacción, fuertemente exotérmica, se recuperan los productos de reacción y se separan mediante evaporación instantánea haciendo recircular el amoniaco y sometiendo después los productos amínicos a destilación fraccionada. La demanda de las aminas individuales oscila mucho, así que se debe mantener el proceso flexible para satisfacer las necesidades cambiantes.

[22]Bachmann and Pollack, *Ind. Eng. Chem.* 46 715 (1954); Albright, Nitration of Paraff... *Chem. Eng.* 73 (12) 149 (1966).

[23]Ramioulle and David, Improved Methylamine Process, *Hydrocarbon Process.* **60** (7) 1... (1981).

Las *metilaminas* se obtienen mediante la reacción de metanol gaseoso con un catalizador a temperatura de 350 a 400°C y 2 MPa, y destilando luego la mezcla reaccionada. Es posible tener cualquier relación de mono-, di- o trimetilaminas mediante la recirculación de los productos no deseados. Durante 1981, se consumieron en Estados Unidos 102×10^6 kg de metilaminas. El 40% de la monometilamina se utiliza en explosivos; el 33% en insecticidas, y el 8% en surfactantes. El 40% de la dimetilamina se utiliza en la fabricación de dimetilformamida y acetamida; en pesticidas, 14%, y en tratamiento de aguas, 13%. El 70% de la trimetilamina se emplea para formar cloruro de colina, y el 20% en la fabricación de biocidas y algicidas.

Se pueden fabricar otras alquilaminas de manera parecida a partir del alcohol y de amoniaco. Metil, etil, isopropil, ciclohexil y combinaciones de aminas[24] tienen mercados relativamente pequeños y generalmente se obtienen de la reacción del alcohol correcto con amoniaco anhidro en la fase vapor.

OXIDACIÓN. La oxidación controlada es un método de conversión valioso. El problema es detener la reacción antes de la combustión completa en CO, CO_2 y agua. Por regla general se desea romper la ligaduras C-H o C-C y remplazarlas con ligaduras C-O. El oxidante más abundante es el aire, pero éste contiene gran cantidad de nitrógeno no reactivo que atrapa mucho calor y diluye los productos, haciendo más difícil su recuperación. Para algunos casos raros, el ozono es la forma preferida de oxígeno, pero la mayor parte del oxígeno se separa del aire, y la industria del acero es el mayor consumidor, aunque la industria química consume varios miles de toneladas métricas por día. Sitting indica que el oxígeno es muchas veces más económico que el aire, debido sobre todo al incremento en los rendimientos, reducción en los intervalos de recirculación, velocidades de reacción más altas, menor tamaño del equipo y menos calor perdido a causa del nitrógeno. Industrialmente se emplean tanto reacciones en fase líquida como en vapor. Todas las reacciones de oxidación son extremadamente exotérmicas, así que la eliminación del calor puede ser un gran problema. El catalizador que más se emplea es el V_2O_5, que es eficaz a 400°C aproximadamente.

Celanese Corporation tiene grandes plantes en Bishop y Pampa, Tex., donde se oxidan propano y butano, por separado o en mezclas de GPL para obtener una variedad de productos químicos que contienen oxígeno. Se ha logrado obtener la mejor producción utilizando oxígeno en vez de aire. Los productos obtenidos incluyen ácido acético, anhídrido acético, acetaldehído, formaldehído, acetona, butiraldehído, acetato de etilo, butanol y acetato de vinilo. El costo de separar dichas mezclas forma una parte considerable del costo total de la producción. La selección del catalizador para la oxidación del GPL proporciona algún control sobre el producto obtenido. Por ejemplo, la oxidación en fase líquida de butano a una temperatura de 175°C y 5.5 MPa con un catalizador de cobalto produce 60% de ácido acético y 6% de ácido fórmico. Utilizando un catalizador de manganeso se obtiene 62% de ácido acético y 23% de ácido fórmico.

El *fenol* se obtiene actualmente mediante dos procesos, ambos de oxidación. El proceso principal, la oxidación de cumeno para tener hidroperóxido de cumeno, seguido por la descomposición para obtener fenol y acetona se describe en el capítulo 34.

[24]Combination Amines, *Hydrocarbon Process.* **60** (11) 146 (1981).

También se obtiene una pequeña cantidad de fenol mediante la
en ácido benzoico, seguido después de la descomposición que pr

El *ácido benzoico* se sintetiza en cantidades de 382×10^6 kg/
(54%) entra en la producción de fenol, pero se utilizan cantidad
hacer plastificantes, cloruro de benzoilo, benzoato de sodio, y ben
dos los productores en Estados Unidos utilizan la oxidación en fas
sobre un catalizador de naftenato de cobalto con aire como agent
ceso más antiguo[25] que aún se utiliza en Europa incluye la halogen
ra formar tricloruro de benzoilo y luego descomponerlo para obte

El ácido y el anhídrido *maleico* se recuperan como subprodu
de xilenos y naftalenos durante la formación de ácidos ftálicos y
obtener específicamente mediante la oxidación parcial de benceno
de V_2O_5. Ésta es una reacción altamente exotérmica, y existen va
del proceso básico[26] incluyendo uno donde se utiliza butileno com

La oxidación parcial también se puede utilizar para elevar
lograr así la descomposición de los hidrocarburos. Como ejemplo
fabricación de negro de humo (Cap. 8) y acetileno (Cap. 7).

El *ácido fórmico* se obtiene en Europa mediante la oxidación d
do el ácido fórmico producido en Estados Unidos es un subproducto
fase líquida de *n*-butano para obtener ácido acético."[27] Parece que
tará en el futuro, y la ruta más prometedora para reemplazarla ser
bonilación de metanol.

Del ciclohexano se obtienen *caprolactama, ácido adípico y hexamet*
todo el ciclohexano de alta pureza se obtiene mediante la hidrogen
mas para uso como disolvente se obtiene mediante destilación cuida
selectas de petróleo.

Existen varias rutas de oxidación para convertir ciclohexano e
ciclohexanol y, finalmente, en ácido adípico o caprolactama. Si se h
obtiene directamente ciclohexanona; que reaccionará con hidrox
ciclohexanona oxima, que se convierte en caprolactama mediante u
ácido (Cap. 35). El ciclohexano también se puede convertir en ácid
en adiponitrilo, el cual se puede convertir en hexametilendiamina.
adípico y la hexametilendiamina para formar nylon 6,6. Esta ruta
de HMDA es competitiva con rutas alternas que utilizan buteno.

El *acetaldehído* tiene una excelente venta como precursor
1,3-butilen glicol, glioxal, pentaeritritol, ácido peracético y piridinas
1981 fue de 409×10^6 kg. Hay varios procesos en competencia: (1) e
tiguo mediante hidratación de acetileno ya no tiene importancia, (2)
desarrollado por Hoechst[29] comienza con la oxidación de etileno dire

[25]Lowenheim and Moran, op. cit., p. 138.

[26]Wohlfahrt and Emig, Compare Maleic Anhydride Routes, *Hydrocarb*
83 (1980).

[27]Aquilo and Horlenko, Formic Acid, *Hydrocarbon Process.* **59** (11) 12

[28]Lowenheim and Moran, op. cit., p. 201.

[29]Acetaldehyde, *Hydrocarbon Process.* **60** (11) 121 (1981).

Las *metilaminas* se obtienen mediante la reacción de metanol gaseoso con un ca-
ador a temperatura de 350 a 400°C y 2 MPa, y destilando luego la mezcla reac-
ada. Es posible tener cualquier relación de mono-, di- o trimetilaminas mediante
circulación de los productos no deseados. Durante 1981, se consumieron en Esta-
Jnidos 102 × 10^6 kg de metilaminas. El 40% de la monometilamina se utiliza en
osivos; el 33% en insecticidas, y el 8% en surfactantes. El 40% de la dimetilamina
iliza en la fabricación de dimetilformamida y acetamida; en pesticidas, 14%, y en
miento de aguas, 13%. El 70% de la trimetilamina se emplea para formar cloru-
colina, y el 20% en la fabricación de biocidas y algicidas.
e pueden fabricar otras alquilaminas de manera parecida a partir del alcohol y
noniaco. Metil, etil, isopropil, ciclohexil y combinaciones de aminas[24] tienen
ados relativamente pequeños y generalmente se obtienen de la reacción del al-
correcto con amoniaco anhidro en la fase vapor.

ACIÓN. La oxidación controlada es un método de conversión valioso. El proble-
detener la reacción antes de la combustión completa en CO, CO_2 y agua. Por
general se desea romper la ligaduras C-H o C-C y remplazarlas con ligaduras
El oxidante más abundante es el aire, pero éste contiene gran cantidad de nitró-
o reactivo que atrapa mucho calor y diluye los productos, haciendo más difícil
speración. Para algunos casos raros, el ozono es la forma preferida de oxígeno.
mayor parte del oxígeno se separa del aire, y la industria del acero es el mayor
nidor, aunque la industria química consume varios miles de toneladas métricas
. Sitting indica que el oxígeno es muchas veces más económico que el aire, de-
bre todo al incremento en los rendimientos, reducción en los intervalos de recircu-
velocidades de reacción más altas, menor tamaño del equipo y menos calor per-
causa del nitrógeno. Industrialmente se emplean tanto reacciones en fase
como en vapor. Todas las reacciones de oxidación son extremadamente exo-
s, así que la eliminación del calor puede ser un gran problema. El catalizador
s se emplea es el V_2O_5, que es eficaz a 400°C aproximadamente.
anese Corporation tiene grandes plantes en Bishop y Pampa, Tex., donde se
propano y butano, por separado o en mezclas de GPL para obtener una va-
le productos químicos que contienen oxígeno. Se ha logrado obtener la mejor
ión utilizando oxígeno en vez de aire. Los productos obtenidos incluyen ácido
anhídrido acético, acetaldehído, formaldehído, acetona, butiraldehído, ace-
tilo, butanol y acetato de vinilo. El costo de separar dichas mezclas forma una
nsiderable del costo total de la producción. La selección del catalizador para
ción del GPL proporciona algún control sobre el producto obtenido. Por
la oxidación en fase líquida de butano a una temperatura de 175°C y 5.5
un catalizador de cobalto produce 60% de ácido acético y 6% de ácido fór-
ilizando un catalizador de manganeso se obtiene 62% de ácido acético y 23%
fórmico.

nol se obtiene actualmente mediante dos procesos, ambos de oxidación. El
rincipal, la oxidación de cumeno para tener hidroperóxido de cumeno, se
la descomposición para obtener fenol y acetona se describe en el capítulo 34.

nbination Amines, *Hydrocarbon Process.* 60 (11) 146 (1981).

También se obtiene una pequeña cantidad de fenol mediante la oxidación de tol
en ácido benzoico, seguido después de la descomposición que produce el fenol.

El *ácido benzoico* se sintetiza en cantidades de 382 × 10^6 kg/año. La mayor p
(54%) entra en la producción de fenol, pero se utilizan cantidades importantes p
hacer plastificantes, cloruro de benzoilo, benzoato de sodio, y benzoato de butilo.
dos los productores en Estados Unidos utilizan la oxidación en fase líquida de tolu
sobre un catalizador de naftenato de cobalto con aire como agente oxidante. Un p
ceso más antiguo[25] que aún se utiliza en Europa incluye la halogenación de tolueno
ra formar tricloruro de benzoilo y luego descomponerlo para obtener ácido benzoi

El ácido y el anhídrido *maleico* se recuperan como subproductos de la oxidac
de xilenos y naftalenos durante la formación de ácidos ftálicos y también se pue
obtener específicamente mediante la oxidación parcial de benceno con un cataliza
de V_2O_5. Ésta es una reacción altamente exotérmica, y existen varias modificacio
del proceso básico[26] incluyendo uno donde se utiliza butileno como materia prim

La oxidación parcial también se puede utilizar para elevar la temperatura
lograr así la descomposición de los hidrocarburos. Como ejemplo de esto tenemos
fabricación de negro de humo (Cap. 8) y acetileno (Cap. 7).

El *ácido fórmico* se obtiene en Europa mediante la oxidación de formamida. "T
do el ácido fórmico producido en Estados Unidos es un subproducto de la oxidación
fase líquida de *n*-butano para obtener ácido acético."[27] Parece que esta fuente se ag
tará en el futuro, y la ruta más prometedora para reemplazarla será mediante la ca
bonilación de metanol.

Del ciclohexano se obtienen *caprolactama, ácido adípico y hexametilén diamina*[28]. Ca
todo el ciclohexano de alta pureza se obtiene mediante la hidrogenación de bencen
mas para uso como disolvente se obtiene mediante destilación cuidadosa de fraccione
selectas de petróleo.

Existen varias rutas de oxidación para convertir ciclohexano en ciclohexanona
ciclohexanol y, finalmente, en ácido adípico o caprolactama. Si se hidrogena fenol, s
obtiene directamente ciclohexanona; que reaccionará con hidroxilamina para da
ciclohexanona oxima, que se convierte en caprolactama mediante un reordenamiento
ácido (Cap. 35). El ciclohexano también se puede convertir en ácido adípico, despué
en adiponitrilo, el cual se puede convertir en hexametilendiamina. Se utiliza el ácido
adípico y la hexametilendiamina para formar nylon 6,6. Esta ruta para la obtención
de HMDA es competitiva con rutas alternas que utilizan buteno.

El *acetaldehído* tiene una excelente venta como precursor de ácido acético,
1,3-butilen glicol, glioxal, pentaeritritol, ácido peracético y piridinas. La demanda en
1981 fue de 409 × 10^6 kg. Hay varios procesos en competencia: (1) el proceso más an-
tiguo mediante hidratación de acetileno ya no tiene importancia, (2) el proceso Wacker
desarrollado por Hoechst[29] comienza con la oxidación de etileno directamente con aire

[25] Lowenheim and Moran, op. cit., p. 138.

[26] Wohlfahrt and Emig, Compare Maleic Anhydride Routes, *Hydrocarbon Process.* 59 (6) 83 (1980).

[27] Aquilo and Horlenko, Formic Acid, *Hydrocarbon Process.* 59 (11) 120 (1980).

[28] Lowenheim and Moran, op. cit., p. 201.

[29] Acetaldehyde, *Hydrocarbon Process.* 60 (11) 121 (1981).

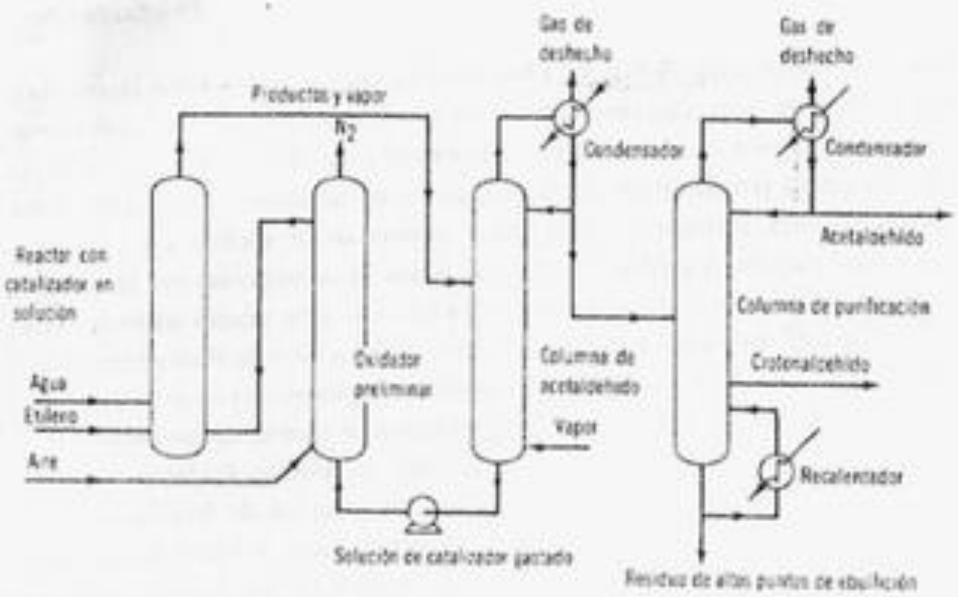


Fig. 38.9. Diagrama de flujo para obtener acetaldehído a partir de etileno mediante oxidación con aire.

o con oxígeno al 99% (Fig. 38.9). El catalizador es cloruro de paladio con un acelerador de cloruro de cobre. Se hace burbujear el etileno gaseoso, a presión atmosférica, a través de la solución en su punto de ebullición. El calor de la reacción se elimina por ebullición del agua. El gas que no reacciona se recircula después de la condensación del aldehído con agua, que luego se separan mediante destilación. (3) Al pasar alcohol etílico sobre un catalizador de gas de cobre o plata se obtiene alrededor de 25% de conversión en acetaldehído, y luego, con recirculación, se puede lograr un rendimiento del 90 al 95%. (4) Hidrocarburos parafínicos de bajo peso molecular se pueden oxidar sin catalizadores para producir compuestos mixtos, contándose entre ellos el acetaldehído y el ácido acético. La preparación de dichas mezclas es difícil.

Casi el 50% del acetaldehído producido se utiliza para obtener ácido acético, por lo que su mercado futuro es incierto. El ácido acético que se produce directamente por la carbonilación de metanol[30] ya se ha introducido fuertemente en el mercado.

El *ácido acético* se usa mucho, y buena parte de él se convierte en anhídrido acético.[31]

Eastman[32] está construyendo una planta muy grande para producir estos y otros productos químicos a partir de hulla. La reacción entre ceteno y ácido acético produce el anhídrido pero la cantidad de energía requerida para producir el ceteno (la desintegración de acetona da ceteno y metano) es muy grande.

$$(CH_3)_2CO \rightarrow CH_2{=}C{=}O + CH_4$$
$$CH_2{=}C{=}O + CH_3COOH \rightarrow (CH_3CO)_2O$$

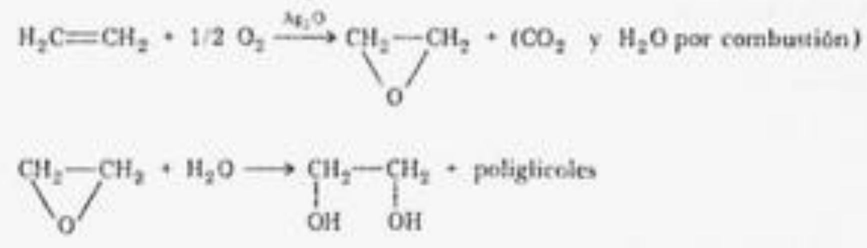
[30] Roth et al., Low Pressure Process for Acetic Acid via Carbonylation of Methanol, *CHEMTECH* 1 (10) 600 (1971).

[31] Jeffreys, *The Manufacture of Acetic Anhydride*, 2d ed., The Institution of Chemical Engineers, London, 1964.

[32] A Giant Step: Acetic Anhydride from Coal, *Chem. Week* 127 (3) 40 (1980).

El ceteno debe emplearse inmediatamente después de su fabricación porque no se almacena bien. El uso principal del anhídrido acético es para fabricar acetato de vinilo y otras acetilaciones.

El *etilenglicol*,[33] del cual se consume el 40% para la fabricación de anticongelantes, y el 50% en fibras y películas, es un producto petroquímico de importancia y lo ha sido durante muchos años. La demanda en 1981 fue de 2×10^9 kg. Como la mayor parte de los otros alcoholes, se obtenía originalmente mediante la reacción de cloro y agua (HOCl) con etileno para formar la clorhidrina, que después se hidrolizaba para dar glicol. Este procedimiento y algunos otros (formaldehído + CO_2, fermentación, oxidación de propano) es ahora obsoleto tanto técnicamente como por su influencia en el medio ambiente. El proceso que en la actualidad se prefiere empieza con etileno que reacciona con oxígeno o aire en un reactor tubular sobre un catalizador de óxido de plata para formar óxido de etileno. Debido a la baja volatilidad del glicol, es preferible purificar el óxido de etileno y luego convertirlo en glicol mediante hidratación. Sin embargo durante la hidratación se forman poliglicoles, en especial el di y trietilenglicol. Las reacciones son:



Se añade dicloruro de etileno (menos de 1 ppm) a una mezcla de etileno y aire en la relación de 1:10 para reducir la oxidación a CO_2, y la mezcla se pasa sobre un catalizador soportado de óxido de plata a presión atmosférica y 280°C con un tiempo de contacto de 1 segundo. Con esto se logra del 60 al 70% de conversión del etileno. El óxido del etileno se elimina del efluente mediante lavado con agua, y los componentes que no reaccionaron se hacen recircular.

La conversión en fase líquida del óxido de etileno en glicol emplea una solución diluida de ácido sulfúrico a 60°C y es una reacción bastante lenta que requiere de 30 minutos a una hora. Se emplea un exceso de agua y los mono-, di- y trietilenglicoles se separan mediante destilación al vacío.

Los *productos aromáticos obtenidos por oxidación* incluyen los ácido ftálicos a partir de xilenos o naftalenos (véase la Fig. 38.4 y Tabla 38.6), vainillina de eugenol (Cap. 27), tolueno de benzaldehído y ácido benzoico, cumeno de hidroperóxido de cumeno y benceno de ácido y anhídrido maleico. Todos ellos ya han sido mencionados en otras partes de este libro.

HIDROFORMILACIÓN, LA REACCIÓN OXO. Las reacciones oxo ofrecen la manera de convertir α-olefinas en aldehídos y/o alcoholes que contienen un átomo adicional de carbono. Por ejemplo (Fig. 38.10):

[33] *Hydrocarbon Process.* 60 (11) 161–163 (1981).

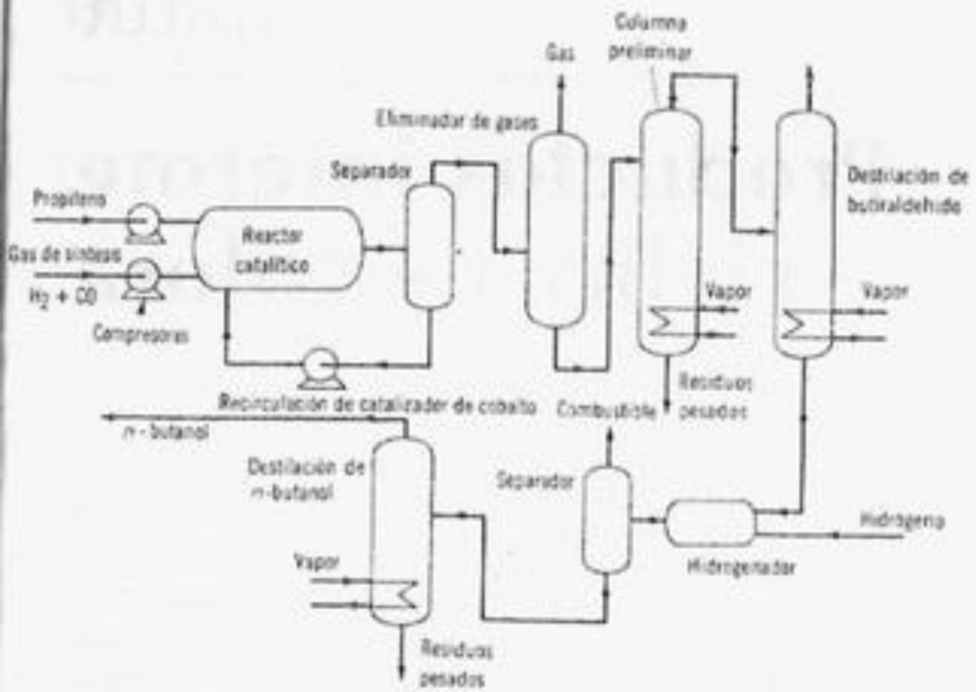


Fig. 38.10. Diagrama de flujo para la obtención de butaraldehído y n-butanol mediante oxo-síntesis.

$$CH_3CH{=}CH_2 + CO + H_2 \rightarrow CH_3CH_2CH_2CHO$$
$$CH_3CH_2CH_2CHO + H_2 \rightarrow CH_3CH_2CH_2CH_2OH$$

La olefina en estado líquido reacciona a una presión de 27 a 30 MPa y una temperatura de 150 a 170°C en presencia de un catalizador de cobalto soluble. Se forma acetaldehído con una cantidad menor de alcohol, que se evapora con vapor, y el catalizador se recircula. Se obtienen conversiones de más del 97%. La reacción es extremadamente exotérmica. El CO y H_2 se encuentran generalmente en el gas de síntesis. Cuando el hidrocarburo que se utiliza es propileno, se forma *n*- e iso-butiraldehído. Esta reacción se lleva a cabo frecuentemente con olefinas de C_3 y C_7 a C_{12}. Cuando se emplean olefinas C_7, se forma una serie de dimetil- y etilhexanoles y metil heptanoles que se utilizan como alcoholes "octílicos" para hacer plastificantes y ésteres.

POLIMERIZACIÓN. La polimerización ya se ha estudiado para una variedad de procesos. En el capítulo 37 se examinó la polimerización de hidrocarburos de bajo peso molecular para formar gasolinas. Las reacciones consideradas en los capítulos 34, 35 y 36 son principalmente polimerizaciones.

PRODUCTOS DIVERSOS. El *metil terciario butil éter*, MTBE,[34] ha generado considerable interés en los años recientes porque es un buen elevador de octanaje para gasolina (se combina como si tuviera un número de octano de 115 a 135). También ofrece

[34]Stinson, New Plants, Processes Set for Octane Booster, *Chem. Eng. News* 124 (26) 35 (1979); Taniguchi and Johnson, MTBE for Octane Improvement, *CHEMTECH* 9 (8) 502 (1979); *Hydrocarbon Process.* 61 (9) 177 (1982).

un método para eliminar selectivamente isobutileno de una corriente mixta de mitiendo así la recuperación de buteno-1 de alta pureza. También despierta porque el MTBE se puede aislar, y luego desintegrar para proporcionar isobu metanol de pureza muy alta. Hay una planta que utiliza este procedimiento p cer butil fenol terciario puro (5×10^7 kg en 1981), y otra está considerando em para obtener polisobutilenos. La reacción para la obtención de MTBE se efectú damente y con una alta selectividad al hacer reaccionar una fracción mixta de b butano con CH_3OH en fase líquida sobre un lecho fijo de catalizador tipo resina tercambio iónico (Fig. 38.11). Las reacciones son:

$$CH_3OH + (CH_3)_2C{=}CH_2 \rightarrow CH_3OC(CH_3)_3$$

El efluente del reactor se destila, obteniéndose MTBE de 99% de pureza. Un baj centaje de isobutileno permanece sin conversión y puede ser recuperado media empleo de una segunda unidad.

Cantidades de azufre en constante aumento se están recuperando de las c ciones de refinería y de los procesos que emplean gas natural. La hidrodesulfuriz libera azufre, generalmente como H_2S, de las fracciones más pesadas del petró éste puede ser recuperado. El azufre Frasch es más costoso que el azufre recupe así que se ha convertido en el material que suministra los faltantes de azufre de que se ha utilizado todo el azufre recuperado. Ésta es precisamente la condición en l se encuentran los fabricantes de acetona a partir de alcohol isopropílico. El azu recupera mediante variaciones en el proceso Claus.

El *disulfuro de carbono*[35] se utiliza principalmente para la fabricación de r La ruta tradicional[36] era un proceso electrotérmico que utilizaba hulla y azufre. ahora la mayor parte se obtiene mediante una reacción catalítica entre meta azufre. Las reacciones son:

$$C + 2S \rightarrow CS_2$$
$$CH_4\,(g) + 4S\,(g) \xrightarrow[700^\circ C\ 270\ kPa]{Al_2O_3\ -\ Cr_2O_3} CS_2\,(g) + 2H_2S\,(g) \qquad \Delta H = +81.6\ MJ$$

[35]Haines, Carbon Disulfide, *Ind. Eng. Chem.* 55 (6) 44 (1963).
[36]Véase CPI 2, p. 336

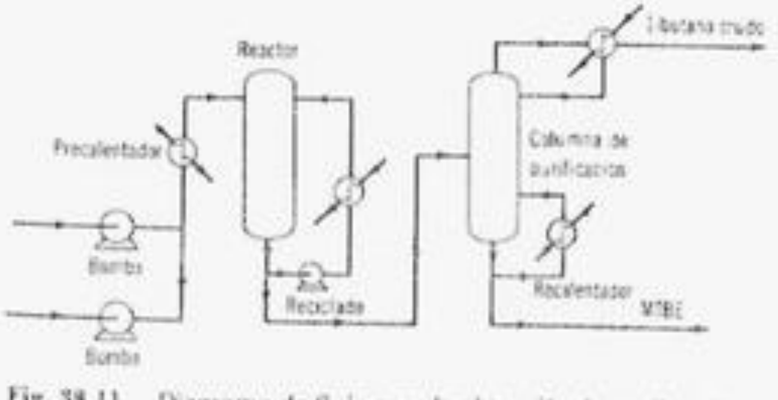


Fig. 38.11. Diagrama de flujo para la obtención de metil terciario butil éter (MTBE) y 1-buteno.

El rendimiento basado en metano es de alrededor de 90% por pasada. El H_2S se puede convertir en azufre y volverse a emplear o hacer reaccionar con carbón para formar más CS_2. La demanda en 1980 fue de 171×10^6 kg.

REFERENCIAS SELECTAS

Brownstein, A. M.: *U.S. Petrochemicals*, Petroleum Publ. Co., Tulsa, Okla., 1972.

Gillies, M. T. (ed.): *C_1-Based Chemicals from Hydrogen and Carbon Monoxide*, Noyes, Park Ridge, N.J., 1982.

Goldstein, R. F. and A. L. Waddams: *The Petroleum Chemicals Industry*, 3d ed. Spon, 1967.

Hancock, E. G. (ed.): *Benzene and Its Industrial Derivatives*, Wiley, New York, 1975.

Hatch, L. F. and S. Matar: *From Hydrocarbons to Petrochemicals*, Gulf, Houston, Tex., 1981.

Jeffreys, G. V.: *The Manufacture of Acetic Anhydride*, 2d ed., The Institution of Chemical Engineers, London, 1964.

Kniel, L., O. Winters, and K. Stork: *Ethylene: Keystone to the Petrochemical Industry*, Marcel Dekker, New York, 1980.

Kobe, K. A. and J. J. McKetta, Jr. (eds.): *Advances in Petroleum Chemistry and Refining*, 10 vols., Interscience, New York, 1958–1965.

Kugler, E. L. and F. W. Steffens (eds.), *Hydrocarbon Syntheses from CO and H_2*, ACS Advances in Chemistry Series, No. 178, 1979.

Paul, J. K. (ed.): *Methanol Technology and Application in Motor Fuels*, Noyes, Park Ridge, N.J., 1978.

Paul, J. K. (ed.): *Ethyl Alcohol Production for Use as a Motor Fuel*, Noyes, Park Ridge, N.J., 1979.

Rudd, D. F., S. Fathi-Afshar, A. A. Trevino, and M. A. Stadtherr: *Petrochemical Technology Assessment*, Wiley-Interscience, New York, 1981.

Sittig, M.: *Aromatics*, Noyes, Park Ridge, N.J., 1966.

Sittig, M.: *Chemicals from Ethylene*, Noyes, Park Ridge, N.J., 1965.

Sittig, M.: *Chemicals from Propylene*, Noyes, Park Ridge, N.J., 1965.

Capítulo **39**

Productos intermedios cíclicos y colorantes

HISTORIA. El primer gran descubrimiento químico que fue conocido por el públic llegó con la proliferación de colorantes de calidad que sustituyeron a los costosos y cró nicamente escasos colorantes naturales que generalmente eran de baja calidad. E esos días, los productos químicos aromáticos, bastante impuros, procedían exclusiva mente del alquitrán de hulla y ni su estructura ni sus reacciones eran bien entendidas Sir William Henry Perkin descubrió el primer colorante sintético práctico (malva) mien tras trataba de sintetizar quinina a partir de anilina contaminada con toluidina. Com todos los colorantes se obtenían a partir de compuestos derivados del alquitrán d hulla y casi todos requerían el uso de anilina, los colorantes sintéticos se conocían co mo colorantes de alquitrán de hulla o colorantes de anilina. Sir Henry comprendió l importancia de su descubrimiento, lo patentó, y dominó la industria de colorantes sin téticos durante 17 años (1856-1873). Se volvió bastante rico durante el proceso y se re tiró pronto para dedicarse a la experimentación científica. Después de su retiro, lo alemanes y los suizos dominaron rápidamente la industria y en 1914 los alemane producían ya el 87% de los colorantes del mundo. La Primera Guerra Mundial caus la suspensión del suministro de colorantes alemanes y obligó a que en Estados Unid se estableciera una industria propia. La industria de los colorantes siempre ha sid muy competitiva, por lo que recientemente Estados Unidos ha cedido un important porcentaje de su mercado a Suiza, Alemania, Japón e Italia. Hay varias compañías esta dounidenses importantes que han suspendido la producción de colorantes desde 1978

USOS Y ECONOMÍA Los colorantes tienen generalmente estructuras bastante compl cadas que se logran mediante reacciones con componentes que se conocen como pro ductos intermedios. La mayor parte de éstos son compuestos aromáticos con grupo sustituyentes como $-NH_2$, $-OH$, $-NO_2$, y $-SO_3H$ que alteran la reactividad de l compuestos cíclicos y a veces el color del colorante. Los productos intermedios no s utilizan únicamente para la fabricación de colorantes, sino que también se emplea para todo tipo de manipulación química con que se construyen estructuras compleja Son especialmente útiles para la fabricación de productos químicos agrícolas, insect cidas, farmacéuticos y para hule. La tabla 39.1 muestra el tamaño de los mercad correspondientes a este negocio especializado que produce alrededor de 2000 com puestos, la mayor parte a razón de 0.5 a 1.5×10^6 kg/año. Casi todos los productos in termedios tienen un precio de alrededor de 1.60 dólar por kilogramo. Estos compue

BIBLIOTECA
CIUDAD UNIVERSITARIA

Tabla 39.1 Productos químicos orgánicos sintéticos y sus materias primas: Producción y venta en Estados Unidos

	Producción, 10^6 kg		Venta			
			Cantidad, 10^6 kg		Valor, 10^6 dólares	
	1972	1980	1972	1980	1972	1980
Alquitrán	3 396	1 970	1 549	1,422	40	n.d.*
Alquitranes crudos	3 608	n.d.	2 411	n.d.	126	n.d.
Productos crudos de petróleo y gas natural	39.451	54 651	21 773	29 224	1 177	10 645
Productos químicos orgánicos sintéticos						
Intermedios cíclicos	15 894	20 486	7 362	9 118	1 434	7 248
Colorantes	120	111	116	103	480	791
Pigmentos orgánicos sintéticos	30	32	24	28	149	361
Productos químicos medicinales	106	111	74	76	490	1 153
Perfumes y sabores, materiales	50	80	47	39	88	254
Materiales plásticos y resinas	11 782	17 357	10 430	15 250	4 258	16 011
Materiales para procesar hule	164	132	127	88	178	296
Elastómeros	2 234	2 168	1 880	1 481	1 093	2 280
Plastificantes	1 836	811	1 026	715	431	858
Agentes tensoactivos	n.d.	2 206	n.d.	1 354	n.d.	1 296
Insecticidas y otros productos agrícolas	526	667	465	639	1 092	4 078
Productos químicos diversos	41 125	53 623	20 525	22 825	4 680	15 171
Gran total	120 322	154 405	67 809	82 382	15 738	n.d.

*n.d.: no disponible

puestos arílicos sustituidos se suelen obtener del benceno, tolueno o naftaleno, y su precio sube conforme aumenta el número y la complejidad de los sustituyentes. Muchos se fabrican por procesos intermitentes, y se requieren buenos conocimientos de química para obtener el isómero deseado. Donde se necesita una sustitución 1,4-, los materiales sustituidos en 1,2- y 1,3- suelen tener únicamente valor como combustibles. Sin embargo la fabricación de estos materiales indeseables consume valiosas materias primas que forman (con frecuencia) contaminantes potenciales.

Es asombrosa la cantidad de literatura relacionada con las reacciones de compuestos aromáticos, gran parte de ella perteneciente al siglo IX. Parte de la información aún es útil y valiosa actualmente.

El procedimiento total de fabricación de productos intermedios requiere mucha mano de obra, lo que hace difícil que compitan las compañías de Estados Unidos. La reciente insistencia en la identificación y control de productos tóxicos es un hostigamiento adicional. La determinación de la toxicidad de productos de tan poco volumen de producción puede costar más que la utilidad potencial de años.

MATERIAS PRIMAS. Se necesitan tanto materiales inorgánicos como orgánicos para producir colorantes y productos intermedios, pero la espina dorsal de la secuencia de materias primas es la siguiente:

Petróleo → hidrocarburos aromáticos → intermedios → colorantes

Los hidrocarburos aromáticos escaseaban antes, al menos en lo re riales de alta pureza que se necesitan para fabricar productos interr bido a la falta de alquitrán de hulla y a la dificultad de separarlo er La abundancia de materias primas que se pueden obtener hoy del bendición sin consecuencias, porque hay una competencia enorme dores que desean estas fracciones. Por otra parte, hay interesantes máticos de alquitrán de hulla para los cuales no se han desarrollado sólo se queman.

Las necesidades que la industria de colorantes tiene de materi fabricación de productos intermedios, o de precursores de prod constituyen la causa principal del cambio de hornos de coquizado d abejas a hornos de coquizado de subproductos. La fuente de la n hidrocarburos requeridos para la fabricación de productos interme benceno, naftaleno, antraceno, xileno y algunas parafinas y olefin de las naftas aromáticas especiales que resultan de la refinación cata crudos seleccionados. Menos del 1% son derivados de la hulla.

Para la fabricación de algunos productos intermedios complejo cantidad sorprendente elevada de ácidos inorgánicos, bases y halóge tes de antraquinona que necesitan más de 75 kg de productos químic ción de un kg de colorante.

PRODUCTOS INTERMEDIOS

Algunos productos intermedios que se fabrican en grandes cantidade pal consumo en campos ajenos a los colorantes. Muchos, originalme alquitrán de hulla, se fabrican ahora sintéticamente (véase la tab guientes productos intermedios se fabrican en cantidades mayores (1980). Adviértase que la mayor parte ya ha sido analizada en otro son: etilbenceno, dimetiltereftalato, p-xileno, cumeno y fenol. Los nuación se produjeron en una escala menor, pero aún muy grande: xileno, alquilbencenos, anhídrido ftálico, ciclohexanona, anilina, n fenol A, monoclorobenceno y tolueno-2,4-diamina. Estas dos series c 90% de la producción total de intermedios, pero en este capítulo solamen 10%.

El censo de productos intermedios levantado por la U.S. Internatio mission nos indica que en 1980 se produjeron en Estados Unidos 2.05 menos que el año anterior; esto fue causado principalmente por la di ral de la actividad económica. El valor de estos materiales fue de 7.27 lares.

Operaciones unitarias

Todas las operaciones unitarias que se emplean en la fabricación de han descrito en capítulos previos, especialmente en el capítulo 38.

BIBLIOTECA
CIUDAD UNIVERSITARIA

la 39.1 Productos químicos orgánicos sintéticos y sus materias primas: Producción y venta
stados Unidos

	Producción, 10^6 kg		Venta			
			Cantidad, 10^6 kg		Valor, 10^6 dólares	
	1972	1980	1972	1980	1972	1980
trán	5 396	1 970	1 549	1,422	40	n.d.*
tranes crudos	5 608	n.d.	2 411	n.d.	126	n.d.
ctos crudos de petróleo natural	39.451	54 651	21 773	29 224	1 177	10 645
ctos químicos orgánicos icos						
medios cíclicos	15 894	20 486	7 362	9 118	1 434	7 248
antes	120	111	116	103	480	791
entos orgánicos sintéticos	30	32	24	28	149	361
ctos químicos medicinales	106	111	74	76	490	1 153
mes y sabores, materiales	50	80	47	59	88	254
iales plásticos y resinas	11 782	17 357	10 430	15 250	4 258	16 011
iales para procesar hule	164	132	127	88	178	296
meros	2 234	2 168	1 880	1 481	1 093	2 280
ficantes	1 836	811	1 026	715	451	858
es tensoactivos	n.d.	2 206	n.d.	1 354	n.d.	1 296
icidas y otros productos colas	326	667	465	639	1 092	4 078
ctos químicos diversos	41 125	53 625	20 525	22 825	4 680	15 171
total	120 322	154 405	67 809	82 382	15 738	n.d.

disponible

os arílicos sustituidos se suelen obtener del benceno, tolueno o naftaleno, y su sube conforme aumenta el número y la complejidad de los sustituyentes. os se fabrican por procesos intermitentes, y se requieren buenos conocimientos ímica para obtener el isómero deseado. Donde se necesita una sustitución 1,4-, teriales sustituidos en 1,2- y 1,3- suelen tener únicamente valor como combus- Sin embargo la fabricación de estos materiales indeseables consume valiosas as primas que forman (con frecuencia) contaminantes potenciales.

sombrosa la cantidad de literatura relacionada con las reacciones de compues- omáticos, gran parte de ella perteneciente al siglo IX. Parte de la información útil y valiosa actualmente.

procedimiento total de fabricación de productos intermedios requiere mucha de obra, lo que hace difícil que compitan las compañías de Estados Unidos. La e insistencia en la identificación y control de productos tóxicos es un hostiga- adicional. La determinación de la toxicidad de productos de tan poco volumen ducción puede costar más que la utilidad potencial de años.

IAS PRIMAS. Se necesitan tanto materiales inorgánicos como orgánicos para ir colorantes y productos intermedios, pero la espina dorsal de la secuencia de s primas es la siguiente:

Petróleo → hidrocarburos aromáticos → intermedios → colorantes

Los hidrocarburos aromáticos escaseaban antes, al menos en lo referente a los ma riales de alta pureza que se necesitan para fabricar productos intermedios cíclicos, c bido a la falta de alquitrán de hulla y a la dificultad de separarlo en materiales pur La abundancia de materias primas que se pueden obtener hoy del petróleo no es u bendición sin consecuencias, porque hay una competencia enorme de otros consun dores que desean estas fracciones. Por otra parte, hay interesantes fracciones de ar máticos de alquitrán de hulla para los cuales no se han desarrollado aplicaciones y q sólo se queman.

Las necesidades que la industria de colorantes tiene de materias primas para fabricación de productos intermedios, o de precursores de productos intermedio constituyen la causa principal del cambio de hornos de coquizado de tipo de panal c abejas a hornos de coquizado de subproductos. La fuente de la mayor parte de l hidrocarburos requeridos para la fabricación de productos intermedios, por ejempl benceno, naftaleno, antraceno, xileno y algunas parafinas y olefinas, proviene ahor de las naftas aromáticas especiales que resultan de la refinación catalítica de petróle crudos seleccionados. Menos del 1% son derivados de la hulla.

Para la fabricación de algunos productos intermedios complejos se requiere un cantidad sorprendente elevada de ácidos inorgánicos, bases y halógenos. Hay coloran tes de antraquinona que necesitan más de 75 kg de productos químicos para la obten ción de un kg de colorante.

PRODUCTOS INTERMEDIOS

Algunos productos intermedios que se fabrican en grandes cantidades tienen su princi- pal consumo en campos ajenos a los colorantes. Muchos, originalmente extraídos del alquitrán de hulla, se fabrican ahora sintéticamente (véase la tabla 39.2). Los si- guientes productos intermedios se fabrican en cantidades mayores a 400 × 10^6 kg (1980). Adviértase que la mayor parte ya ha sido analizada en otros capítulos: ellos son: etilbenceno, dimetiltereftalato, p-xileno, cumeno y fenol. Los citados a conti- nuación se produjeron en una escala menor, pero aún muy grande: isocianatos, orto- xileno, alquilbencenos, anhídrido ftálico, ciclohexanona, anilina, nitrobenceno, bis fenol A, monoclorobenceno y tolueno-2,4-diamina. Estas dos series constituyen casi el 90% de la producción total de intermedios, pero en este capítulo solamente veremos el otro 10%.

El censo de productos intermedios levantado por la U.S. International Trade Com- mission nos indica que en 1980 se produjeron en Estados Unidos 2.05 × 10^{10} kg, 10% menos que el año anterior; esto fue causado principalmente por la disminución gene- ral de la actividad económica. El valor de estos materiales fue de 7.27 millones de dó- lares.

Operaciones unitarias

Todas las operaciones unitarias que se emplean en la fabricación de intermedios se han descrito en capítulos previos, especialmente en el capítulo 38.

Tabla 39.2 Producción de intermedios cíclicos de importancia (en miles de kilogramos)

	1972	1980
Acetanilida, técnica	1 474	4 357
Anilina	186 282	299 737
Ácido benzoico, técnico	70 684	33 370
Clorobenceno, mono	183 411	128 560
Cresoles, total	48 306	47 927
Ácido cresílico, refinado, total	24 991	17 395
Cumeno	1 042 273	1 572 275
Ciclohexano	1 044 545	892 727
Ciclohexanona	356 109	348 552
o-Diclorobenceno	28 357	22 175
p-Diclorobenceno	35 144	34 115
Etilbenceno	2 580 00	3 473 640
4,4'-Isopropilidenodifenol (bisfenol A)	115 995	240 767
α-Metilestireno	16 999	17 612
Nitrobenceno	250 531	278 012
5-Nitro-orto-toluensulfónico, ácido	3 644	
Nonilfenol	45 589	66 927
o-Xileno	378 983	452 239
p-Xileno	1 003 636	1 926 363
Fenol	952 784	1 167 045
Anhídrido ftálico	433 172	371 930
Ácido salicílico, técnico, ventas	21 407	17 750
Estireno	2 700 454	3 116 360

Conversiones químicas

Las conversiones químicas de este capítulo son principalmente sustancias arílicas; las del capítulo 38 se refieren a sustancias alifáticas y nafténicas, pero las conversiones que se realizan y los métodos generales empleados en la fabricación son impresionantemente similares. En la manufactura de petroquímicos, el enfoque no fue tanto sobre el efecto de las sustituciones en las reacciones subsecuentes como lo es en el caso de los productos intermedios cíclicos, pero las reacciones son parecidas.

ISÓMEROS. Con el benceno, la monosustitución produce un solo producto, pero en el caso del naftaleno y la antraquinona hay dos monosustituciones posibles. Cuando se trata de polisustituciones, las posibilidades de obtener diferentes isómeros son bastante grandes. La posibilidad de hacer una reacción para formar la sustancia deseada, o de obtener el color o la reacción fisiológica buscada, depende de la creación del isómero correcto, con exclusión de casi todos los demás. Aquí la pericia química es de suprema importancia, porque algunos sustituyentes estimulan la sustitución en orto o para, y otros propician la sustitución en posición meta. Las primeras reglas de sustitución se basaron en la observación y conjeturas y las posteriores se basaron en teorías fisicoquímicas que se describen con detalle en algunas obras sobre síntesis de productos intermedios.[1] Los sustituyentes tienen importancia, pues además de su contribución a la geometría molecular, pueden alterar la solubilidad de la molécula en disolventes ácidos o básicos y poseen efectos direccionales en las sustituciones nucleofílicas subsecuentes.

[1] ECT, 3d ed., vol. 8, 1979, p. 159 ff; Rys and Zollinger, *Fundamentals of the Chemistry and Application of Dyes*, Wiley-Interscience, New York, 1972; Fierz-David and Blangey, *Fundamental Processes of Dye Chemistry*, Interscience, New York, 1949.

NITRACIÓN. Antes de que la posibilidad de manipular y controlar altas presiones fuera del dominio general y permitiera realizar la amoniólisis, la manera usual de insertar un agrupamiento amino en un núcleo arilo consistía en nitrar y luego reducir el compuesto nitroarílico para formar una amina. El compuesto amino sustituido se podía someter después a una reacción tipo diazo tratándolo con $NaNO_2$ en solución fría. Este material reactivo se podía acoplar con otros compuestos para obtener la configuración azoica, que es el principal agrupamiento químico de muchos colorantes. Muy pocos agrupamientos nitro se encuentran en colorantes terminados y casi todos han sido reducidos a la forma más reactiva de amina durante el curso de la formación del colorante.

Una reacción usual de nitración es:

$$ArH + HNO_3\,(H_2SO_4 \text{ conc.}) \rightarrow ArNO_2 + H_2O\,(\text{más de } H_2SO_4 \text{ diluido}) \qquad \Delta H = -60 \text{ a } -150 \text{ kJ}$$

La presencia de ácido sulfúrico en exceso es básica para el buen éxito de la nitración porque: (1) reduce la ionización $HNO_3 \rightleftharpoons H^+ + NO_3^-$ que tiende a aumentar cuando el agua producida por la reacción diluye la mezcla reaccionante. Además, los iones NO_3^- son muy oxidantes y destruyen los reactivos orgánicos y los productos; (2) actúa como un depósito de energía para evitar la destructiva y rápida elevación de temperatura y constituye un vehículo para conducir calor a la chaqueta y/o serpentín de enfriamiento; (3) aumenta la solubilidad del hidrocarburo en la mezcla reaccionante, acelerando así la reacción; (4) promueve la ionización del ácido nítrico para proporcionar NO_2^+, el ion nitronio, que es la especie nitrante. El ion nitronio se forma de la siguiente manera:

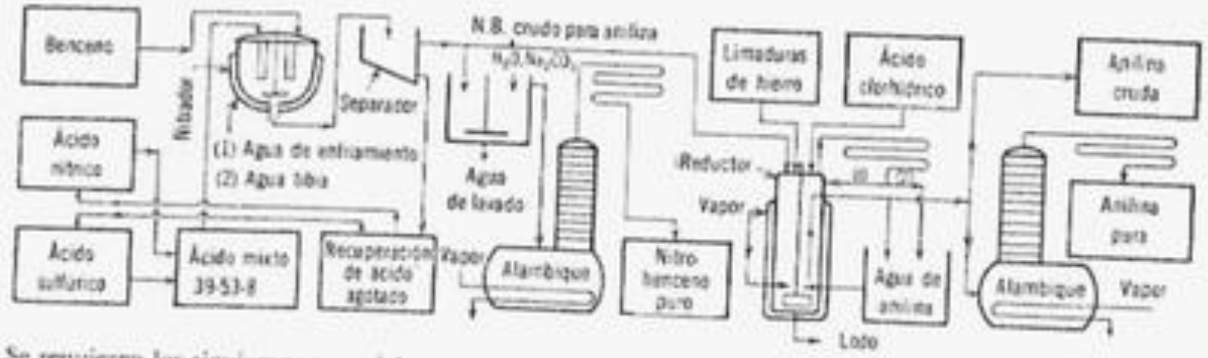
En mezcla de ácido nítrico con sulfúrico (comúnmente conocido como ácido mixto)

$$HNO_3 + 2H_2SO_4 \rightleftharpoons NO_2^+ + H_3O^+ + 2HSO_4^-$$

En ácido nítrico

$$2HNO_3 \rightleftharpoons H_2NO_3^+ + NO_3^- \rightleftharpoons NO_2^+ + NO_3^- + H_2O$$

La absorción de agua por el ácido sulfúrico favorece la reacción de nitración y desvía el equilibrio hacia la derecha. Hay evolución considerable de calor durante la reacción de nitración, la oxidación la aumenta, y el calor de dilución del ácido sulfúrico la eleva aún más. El incremento de temperatura favorece la desnitración y la oxidación, así que la reacción se debe enfriar para mantenerla bajo control. Se puede asegurar una buena transmisión de calor mediante el empleo de chaquetas, serpentines, y con buena agitación en el nitrador. Este último es generalmente de acero inoxidable, aunque el hierro fundido resiste bien la mezcla de ácidos. La figura 39.1 proporciona algunos



Se requieren los siguientes materiales y servicios para producir:

NITROBENCENO, 1 t			
Benceno	635 kg	Carbonato de sodio	10 kg
HNO_3	530 kg	Energía (% del costo total)	3.2
H_2SO_4	721 kg	Mano de obra (% del costo total)	2.4
H_2O	109 kg	Gastos generales (% del costo total)	8.3
ANILINA, 1 t			
Nitrobenceno	1 390 kg	Energía (% del costo total)	6.4
Limaduras de hierro	1 600 kg	Mano de obra (% del costo total)	8.0
HCl (30%)*	125 kg	Gastos generales (% del costo total)	4.0

**O una cantidad equivalente de licor madre de sal de anilina*

Fig. 39.1. Diagrama de flujo de la producción de nitrobenceno y anilina mediante reducción.

datos para la fabricación de nitrobenceno. Hay disponibles unas listas de las nitraciones más importantes con notas relacionadas con las materias primas utilizadas.[2]

Casi todas las nitraciones comerciales se llevan a cabo con ácido mixto, pero hay otros agentes nitrantes muy útiles, como los nitratos inorgánicos, ácido nítrico más anhídrido acético y ácido nítrico más ácido fosfórico.

Ejemplo de una nitración técnica. El nitrobenceno obtenido de benceno se utiliza principalmente para fabricar anilina por reducción, pero tiene que competir con la anilina elaborada por amoniólisis.

$$C_6H_6 + HNO_3(H_2SO_4) \rightarrow C_6H_5NO_2 + H_2O\,(H_2SO_4) \qquad \Delta H = -113\ \text{kJ}$$

Las plantas son sencillas con grandes nitradores (3000 a 5000 L) que operan por lote o unidades pequeñas continuas (Biazzi o similares). La temperatura se mantiene alrededor de 50°C, gobernada por la velocidad de adición del benceno. La reacción es bastante rápida (15 a 20 min) en nitradores continuos y con buena agitación. Los productos de la reacción se decantan para separarlos del ácido agotado y se lavan con álcali diluido. El ácido agotado se envía a algún tipo de sistema de recuperación. Son comunes los rendimientos del 98%.

[2]CPI 4, p. 717; Abrahart, *Dyes and Their Intermediates*, Pergamon, Oxford, 1977; Groggins, *Unit Processes in Organic Syntheses*, McGraw-Hill, New York, 1958.

SULFONACIÓN. Ya que el ácido sulfúrico es relativamente baratc es posible para sustituciones nucleofílicas. La química fundament bien[3] y hay una lista de sulfonaciones importantes.[4]

La reacción se puede expresar como:

$$ArH + (HO)_2SO_2 \rightarrow ArSO_2OH + H_2O$$

El agente sulfonante más utilizado es el ácido sulfúrico concentra mente se emplea SO_3, ácido clorosulfónico, sulfatos metálicos y ác cada sustancia que se sulfona hay una concentración crítica de ácid cesa la sulfonación. Por tanto, la eliminación del agua formada en cial. El empleo de gran exceso de ácido, aunque es costoso, puede centración esencialmente constante durante la reacción. No es fácil soluciones concentradas de ácido sulfúrico, pero a veces puede ay azeotrópica. Las sulfonaciones son exotérmicas pero no muy cor pueden llevar a cabo en sulfonadores de acero, acero inoxidable o Una chaqueta calentada con aceite caliente, Dowtherm o vapor pu lentar el contenido para iniciar la reacción, y después retirar el ca Generalmente se tiene también un buen agitador, un condensador controlar los vapores.

Ejemplo de una sulfonación técnica. Se forman simultáne 1-y 2- naftaleno sulfónicos cuando se sulfona naftaleno con ácido su do. Se deben separar los isómeros si van a servir para la preparación pero esto ofrece cierta dificultad. Las variaciones de tiempo, temper ción de ácido sulfúrico, y la relación de ácido a hidrocarburo puede tención de un isómero en particular, pero nunca se forma una sol Empleando relaciones ácido/hidrocarburo similares, la sulfonación del isómero alfa y 4% de beta, mientras que a 160° las proporciones 85% de beta.

El ácido α-sulfónico se puede hidrolizar para obtener naftaleno[5] a 160°C a la masa sulfonada. El vapor arrastra el naftaleno formado cuperar. El ácido beta puro remanente se puede hidrolizar por fusión obtención de β-naftol relativamente puro.

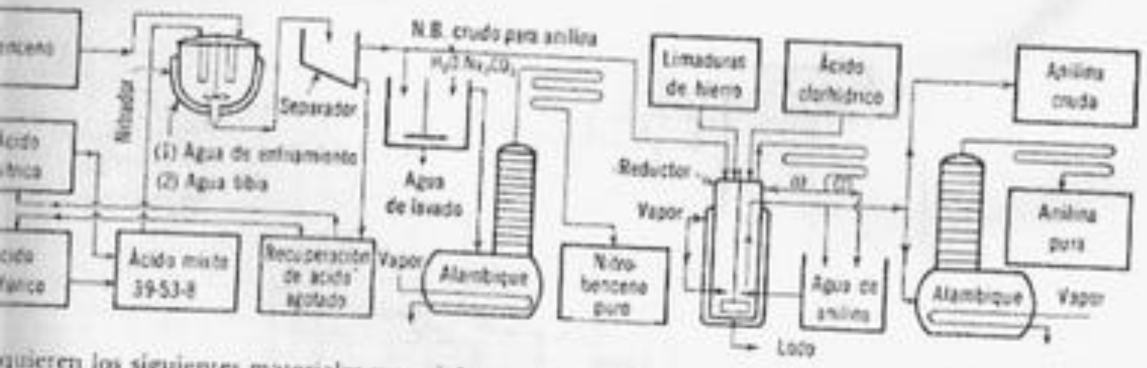
El aislamiento de un isómero específico casi nunca es tan fácil. L basan en algunas de las siguientes consideraciones:

1. Variaciones en la velocidad de hidrólisis de dos isómeros (como se
2. Variaciones de diferentes sales en agua.
3. Diferencias de solubilidad en disolventes no acuosos.

[3]Venkataraman, *The Chemistry of Synthetic Dyes*, several volumes, Aca 1952–1974; Groggins, op. cit., p. 303.

[4]CPI 3, p. 723.

[5]Shreve, beta-Naphthol, *Color Trade J.* 14, 42 (1924); Groggins, op. cit



...quieren los siguientes materiales y servicios para producir:

	NITROBENCENO, 1 t		
...no	655 kg	Carbonato de sodio	10 kg
...O_3	530 kg	Energía (% del costo total)	3.2
...O_4	721 kg	Mano de obra (% del costo total)	2.4
	109 kg	Gastos generales (% del costo total)	8.3
	ANILINA, 1 t		
...enceno	1 390 kg	Energía (% del costo total)	6.4
...uras de hierro	1 600 kg	Mano de obra (% del costo total)	8.0
...0%)*	125 kg	Gastos generales (% del costo total)	4.0

...cantidad equivalente de licor madre de sal de anilina

...1. Diagrama de flujo de la producción de nitrobenceno y anilina mediante reducción.

...para la fabricación de nitrobenceno. Hay disponibles unas listas de las nitra... más importantes con notas relacionadas con las materias primas utilizadas.[2] ... todas las nitraciones comerciales se llevan a cabo con ácido mixto, pero hay ...gentes nitrantes muy útiles, como los nitratos inorgánicos, ácido nítrico más ...do acético y ácido nítrico más ácido fosfórico.

...plo de una nitración técnica. El nitrobenceno obtenido de benceno se utiliza ...almente para fabricar anilina por reducción, pero tiene que competir con la ... elaborada por amoniólisis.

$$C_6H_6 + HNO_3\,(H_2SO_4) \rightarrow C_6H_5NO_2 + H_2O\,(H_2SO_4) \qquad \Delta H = -113\ kJ$$

...tas son sencillas con grandes nitradores (3000 a 5000 L) que operan por lote o ...s pequeñas continuas (Biazzi o similares). La temperatura se mantiene alrede... ...0°C, gobernada por la velocidad de adición del benceno. La reacción es bas... ...pida (15 a 20 min) en nitradores continuos y con buena agitación. Los produc... ... reacción se decantan para separarlos del ácido agotado y se lavan con álcali ... El ácido agotado se envía a algún tipo de sistema de recuperación. Son comu... ...endimientos del 98%.

...4, p. 717; Abrahart, *Dyes and Their Intermediates*, Pergamon, Oxford, 1977; Grog... *...nit Processes in Organic Syntheses*, McGraw-Hill, New York, 1958.

SULFONACIÓN. Ya que el ácido sulfúrico es relativamente barato, se emplea cua... es posible para sustituciones nucleofílicas. La química fundamental ha sido estudi... bien[3] y hay una lista de sulfonaciones importantes.[4]

La reacción se puede expresar como:

$$ArH + (HO)_2SO_2 \rightarrow ArSO_2OH + H_2O$$

El agente sulfonante más utilizado es el ácido sulfúrico concentrado, pero ocasion... mente se emplea SO_3, ácido clorosulfónico, sulfatos metálicos y ácido sulfónico. P... cada sustancia que se sulfona hay una concentración crítica de ácido debajo de la cu... cesa la sulfonación. Por tanto, la eliminación del agua formada en la reacción es es... cial. El empleo de gran exceso de ácido, aunque es costoso, puede mantener una co... centración esencialmente constante durante la reacción. No es fácil volatilizar agua ... soluciones concentradas de ácido sulfúrico, pero a veces puede ayudar la destilaci... azeotrópica. Las sulfonaciones son exotérmicas pero no muy corrosivas, así que ... pueden llevar a cabo en sulfonadores de acero, acero inoxidable o de hierro fundid... Una chaqueta calentada con aceite caliente. Dowtherm o vapor puede servir para c... lentar el contenido para iniciar la reacción, y después retirar el calor de la reacció... Generalmente se tiene también un buen agitador, un condensador y un sistema par... controlar los vapores.

Ejemplo de una sulfonación técnica. Se forman simultáneamente los ácid... 1-y 2- naftaleno sulfónicos cuando se sulfona naftaleno con ácido sulfúrico concentra... do. Se deben separar los isómeros si van a servir para la preparación de α- o β-naftol pero esto ofrece cierta dificultad. Las variaciones de tiempo, temperatura, concentra... ción de ácido sulfúrico, y la relación de ácido a hidrocarburo pueden favorecer la ob... tención de un isómero en particular, pero nunca se forma una sola sustancia pura. Empleando relaciones ácido/hidrocarburo similares, la sulfonación a 40°C rinde 96% del isómero alfa y 4% de beta, mientras que a 160° las proporciones son 15% de alfa y 85% de beta.

El ácido α-sulfónico se puede hidrolizar para obtener naftaleno[5] pasándole vapor a 160°C a la masa sulfonada. El vapor arrastra el naftaleno formado que se puede re-cuperar. El ácido beta puro remanente se puede hidrolizar por fusión cáustica para la obtención de β-naftol relativamente puro.

El aislamiento de un isómero específico casi nunca es tan fácil. Las separaciones se basan en algunas de las siguientes consideraciones:

1. Variaciones en la velocidad de hidrólisis de dos isómeros (como se mencionó antes).
2. Variaciones de diferentes sales en agua.
3. Diferencias de solubilidad en disolventes no acuosos.

[3]Venkataraman, *The Chemistry of Synthetic Dyes*, several volumes, Academic, New York, 1952–1974; Groggins, op. cit., p. 303.

[4]CPI 3, p. 723.

[5]Shreve, beta-Naphthol, *Color Trade J.* 14, 42 (1924); Groggins, op. cit., p. 316.

4. Diferencias en la solubilidad acentuadas por el efecto de ion común (adiciones de sales).
5. Diferencias en las propiedades de los derivados.
6. Diferencias basadas en el tamaño de las moléculas, utilizando mallas moleculares o absorción.

La cuarta edición del CPI[8] incluye una extensa lista de sulfonaciones comerciales.

AMINACIÓN POR REDUCCIÓN. El color de los colorantes resulta con frecuencia de sistemas conjugados que incluyen nitrógeno y éstos se forman a partir de agrupamientos amino. Durante años, el único método de insertar un grupo amino en un núcleo arilo incluía la adición de un grupo $-NO_2$, para reducirlo después. Sin contar con recipientes para altas presiones ni catalizadores modernos, la reducción se debía realizar con agentes que funcionaran a la presión atmosférica. Los agentes reductores que se podían utilizar con estas restricciones eran: (1) hierro y ácido (2) zinc con álcali, (3) sulfuro o polisulfuro de sodio, (4) hidrosulfito de sodio, (5) hidrógeno electrolítico y (6) hidruros metálicos. Ahora se pueden realizar hidrogenaciones en fase líquida o gaseosa de muchos materiales. La reacción típica es:

$$RNO_2 + 6H \rightarrow RNH_2 + 2H_2O$$

La energía generada por este tipo de reacción es bastante grande.

Cuando se emplean metales para producir el hidrógeno reductor, se crean varios problemas de proceso bastante difíciles. El costo es tan grande que es necesario encontrar algún uso para el material reaccionado. El hierro agotado se puede emplear a veces en preparaciones para pigmentar o para absorber H_2S. La agitación del contenido de un recipiente que contiene mucho metal es difícil.

En pequeña escala, el hidrógeno reductor se puede producir mediante desintegración de amoniaco. El transporte y almacenamiento de hidrógeno como amoniaco es compacto, y el proceso de desintegración solamente incluye un tubo caliente empacado con catalizador y sumergido en un baño de sal fundida. El nitrógeno que acompaña al hidrógeno generado es inerte.

Ejemplo de una aminación técnica por reducción. Producción de anilina. En 1982 se produjeron 3.09×10^8 kg de anilina, de los cuales el 55% se utilizó en la fabricación de *p,p'* metileno diisocianato, el 20% para productos químicos de hule, y solamente el 10% para productos intermediarios y colorantes. La mayor parte se fabricó por reducción catalítica de nitrobenceno con hidrógeno, que se realiza como aparece en las figuras 39.2 y 39.3.

AMINACIÓN POR AMONIÓLISIS. El desplazamiento de un sustituyente nuclear como $-OH$, $-Cl$, o $-SO_3H$ con $-NH_2$ mediante el empleo de amoniaco se ha practicado desde hace algún tiempo con moléculas que tienen sustituyentes labilizantes (grupos que facilitan el desplazamiento). Por ejemplo, el 1,4,-dicloro-2-nitrobenceno se puede

[8] CPI 4, p. 724.

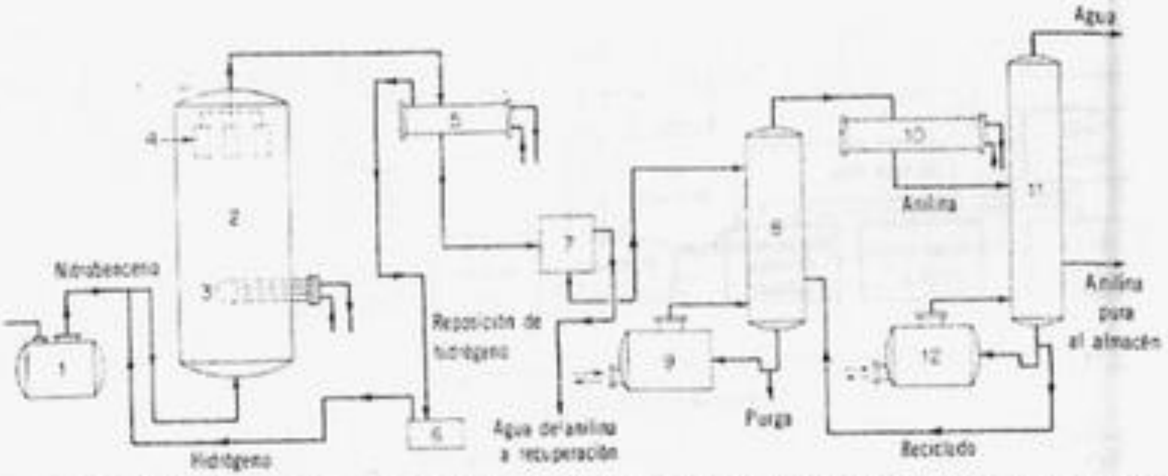


Fig. 39.2. Reducción continua de nitrobenceno en fase vapor con lecho fluidizado. (1) Vaporizador de nitrobenceno, (2) reactor con lecho de catalizador fluidizado, (3) tubos de enfriamiento, (4) filtros para catalizador, (5) condensador de producto, (6) compresora para reciclar hidrógeno, (7) decantador de agua de anilina, (8) alambique de anilina cruda, (9) calentador para el alambique de anilina cruda, (10) condensador, (11) alambique de anilina terminada, (12) calentador para el alambique de anilina terminada. (*American Cyanamide Co.*)

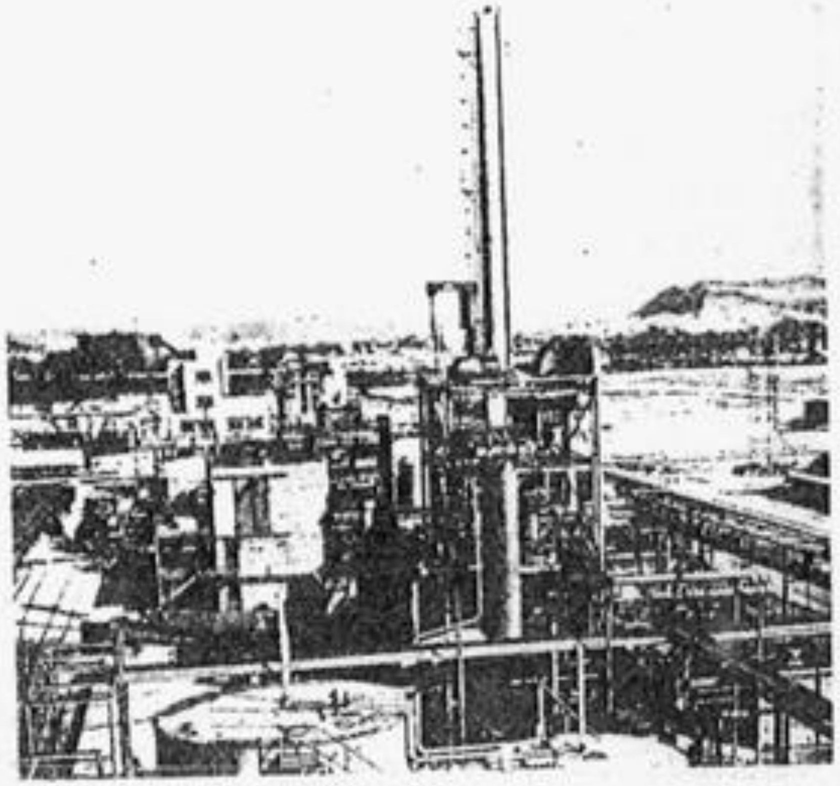


Fig. 39.3. Vista general de la fábrica de anilina en fase vapor en Willow Island, W. Va. (*American Cyanamid Co.*)

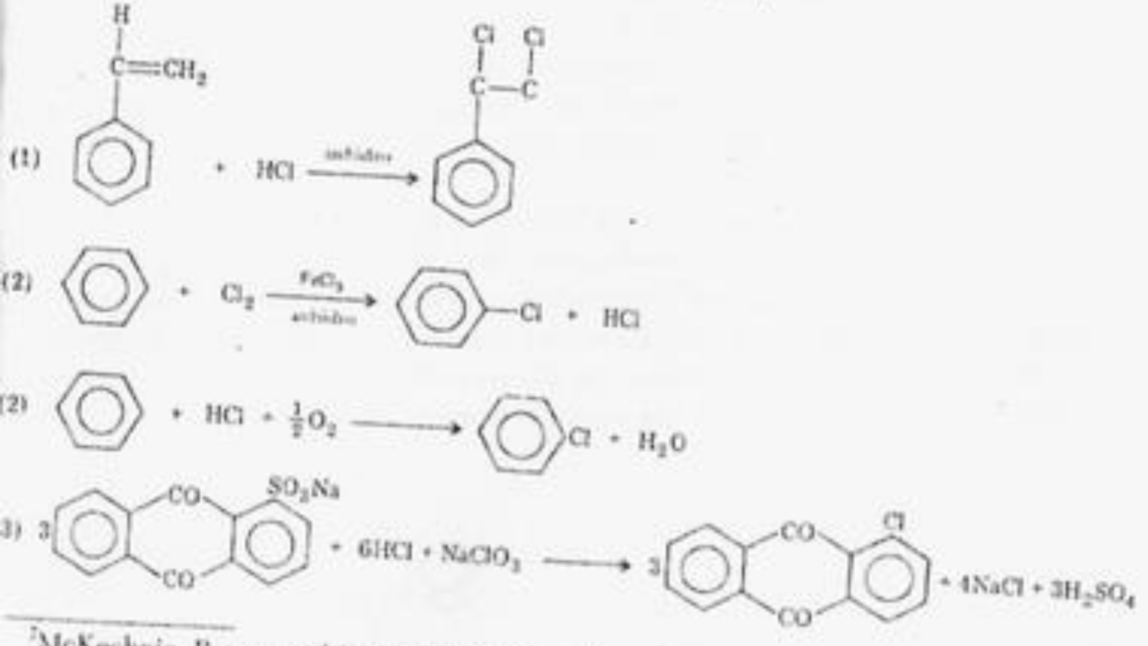
convertir fácilmente en 4-cloro-2-nitroanilina mediante tratamiento con amoniaco acuoso. Otras moléculas ofrecen mayores dificultades de proceso, y se requieren recipientes para obtener presión en la fabricación de anilina[7] a partir de clorobenceno o fenol.

$$C_6H_5OH + NH_3 \rightarrow C_6H_5NH_2 + H_2O$$

El amoniaco es un reactivo de bajo costo relativo. Las otras rutas para la obtención de aminas mediante reducción utilizan reactivos costosos (Fe, Zn, o H_2 gas), que hacen que el costo de la amoniólisis sea bastante atractivo. Las aminas sustituidas se pueden producir con amoniaco sustituido (aminas) en vez de amoniaco simple.

El equipo consta de un recipiente para presión con agitación hecho totalmente de hierro; rara vez se necesita emplear acero inoxidable. La figura 39.4 ilustra el diagrama de flujo de la fabricación de anilina a partir de fenol.[7] Hay listas de los productos intermedios que se obtienen mediante amoniólisis en las condiciones que se indican.[8]

HALOGENACIÓN.[9] La halogenación se efectúa casi siempre por clorinación, porque la diferencia en costo entre el cloro y los otros halógenos, especialmente en base molal, es bastante importante. En unos cuantos casos, el bromo, el yodo o el flúor confieren propiedades especiales que justifican el costo adicional, pero las operaciones en gran escala no se basan en ellos. El cloro y el ácido clorhídrico se emplean para causar sustituciones (y a veces adiciones) en compuestos cíclicos arílicos. La clorinación se realiza (1) por adición en una doble ligadura, (2) por sustitución de hidrógeno o (3) mediante reemplazo de otro grupo como —OH o —SO_3H. Ejemplos:



[7]McKechnie, Bayer, and Drennan, Aniline Phenol Feed Chosen, *Chem. Eng.* 87 (26) 26 (1980); Polinski and Harvey, Aniline Production by Dual Function Catalyst, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop.* **10** (4) 365 (1971).

[8]Groggins, op. cit., Cap. 8; CPI 4, p. 721.

[9]Groggins, op. cit., Cap. 6.

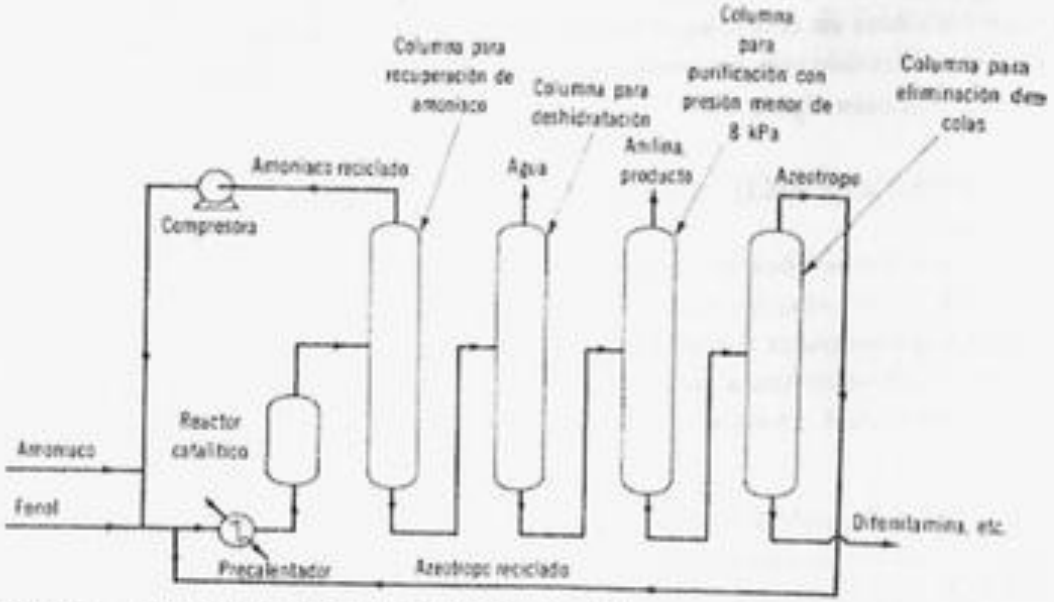


Fig. 39.4. Diagrama de flujo de la obtención de anilina a partir de fenol.

La reacción (3) se puede realizar en solución acuosa diluida y caliente. Las clo ciones son mucho menos ordenadas que las nitraciones o sulfonaciones. Las regl sustitución son menos confiables porque la distribución de isómeros está influida la relación hidrocarburo/cloro, y generalmente se forma una gama considerabl isómeros. La luz cataliza algunas clorinaciones; la temperatura tiene un profu efecto, y casi siempre hay algún grado de policlorinación. Todas las halogenaciones fuertemente exotérmicas.

Es más difícil seleccionar el equipo para las clorinaciones que para la mayor p de los otros procesos unitarios. La combinación de halógeno, oxígeno, ácidos de h genos, agua y calor es particularmente destructiva para los metales. Unas cuantas a ciones, como el Hastelloy y el Durichlor, resisten bien, pero son costosas y difícile maquinar. El vidrio, el acero vidriado y el tantalio son totalmente resistente, pero siempre se pueden justificar económicamente. En condiciones anhídricas se pu operar con acero o con aleaciones de níquel.

Ejemplo de clorinación técnica. Clorobenceno. El clorobenceno se emplea co como disolvente y para la fabricación de nitroclorobencenos. Desaparecieron antiguos usos para la obtención de fenol y anilina. Se fabrica pasando cloro seco a t vés de benceno utilizando cloruro férrico como catalizador:

$$C_6H_6 + Cl_2 \xrightarrow{FeCl_3} C_6H_5Cl + HCl$$

Las velocidades de reacción favorecen la producción de monoclorobenceno sob diclorobenceno con relación de 8.5:1 siempre que la temperatura se mantenga deb de 60°C. El HCl generado se libera del cloro mediante lavado con benceno y luego absorbe en agua. Por destilación se separa el monoclorobenceno quedando un mezcla de isómeros de diclorobenceno como residuo del que hay que desh

HIDRÓLISIS. El reemplazo de $-SO_3H$ o $-Cl$ con $-OH$ es con frecuencia deseable y por lo general se logra mediante fusión con un álcali. Las moléculas polisustituidas se pueden hidrolizar en condiciones menos difíciles. Además de sustancias alcalinas, se puede realizar la hidrólisis con enzimas, ácidos y a veces hasta con agua.

Una reacción típica es:

$$ArSO_3Na\ (o\ ArCl) + 2NaOH \rightarrow ArONa + Na_2SO_3\ (o\ NaCl) + H_2O$$

Con acidulación se obtiene ArOH. El SO_2 o el CO_2 pueden ser bastante ácidas para dar ArOH. Casi todas las reacciones de hidrólisis son moderadamente exotérmicas.

El equipo estándar son ollas abiertas para fusión hechas de hierro fundido o acero, que se calientan hasta las temperaturas altas requeridas (200 a 325°C) mediante aceite, electricidad, Dowtherm, o muchas veces directamente con gas.

Ejemplos de hidrólisis técnicas. El fenol se obtenía antes por fusión de ácido bencensulfónico con sosa caústica, pero el método actual vía cumeno es más económico. La hidrólisis de clorobenceno para obtener fenol requiere condiciones mucho más drásticas y ya no es competitiva. La clorhidrina etilénica se puede hidrolizar para obtener glicol con carbonato de sodio acuoso. La hidrólisis utiliza más reactivos y condiciones de operación que la mayor parte de los procesos químicos de conversión previamente analizados. Aun a los costos actuales de electricidad se puede utilizar un motor de 750 J/s (1 HP) durante casi cuatro horas por el costo de 1 kg de NaOH, por lo que hay gran interés en la fabricación para sustituir productos químicos con energía.

Los siguientes productos químicos, muchos de ellos analizados ya previamente, se fabrican incluyendo hidrólisis:

Celulosa → glucosa
Pentosanos → furfural
Sulfato ácido de etilo → alcohol etílico
Almidón → glucosa
Propano → glicerol
Grasas → ácidos grasos + glicerol
Haluros alquílicos y arílicos → alcohol
Olefinas → alcoholes

ALQUILACIÓN DE AMINAS. La alquilación se utiliza para aumentar la resistencia de los colorantes a los cambios de matices cuando se exponen a los álcalis o a los ácidos diluidos. Como ejemplo tenemos la alquilación de dihidroxibenzantrona con dimetil sulfato para producir el verde de tina 1. Los agentes comunes de alquilación de aminas son variados pero podemos mencionar alcoholes, haluros alquílicos, sulfatos dialquílicos y el éster metílico del ácido *p*-toluensulfónico. Se utilizan autoclaves con chaquetas, agitadores y serpentines internos de enfriamiento, porque algunos de los reactivos son volátiles y se requiere presión para retenerlos.

Ejemplo técnico de alquilación. Dimetilanilina. La dimetilanilina se emplea en la fabricación de cierto número de colorantes triarilmetánicos. Se prepara de acuerdo con la reacción:

$$C_6H_5NH_2 + 2CH_3OH \xrightarrow{H_2SO_4} C_6H_5N(CH_3)_2 + 2H_2O$$

La anilina, con un considerable exceso de metanol y un poco de ácido sulfúrico, se calienta en un autoclave hasta alrededor de 200°C durante 5 a 6 horas. La presión se eleva hasta alrededor de 3.7 MPa. Se utiliza destilación al vacío para la purificación.

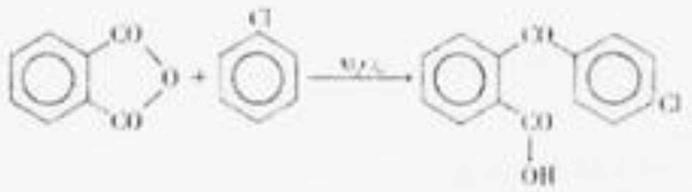
OXIDACIÓN.[10] El control es el principal problema cuando se lleva a cabo una oxidación. Sólo se requiere oxidación parcial cuando un compuesto orgánico se va convirtiendo en otro. Es bastante sencillo producir CO_2 y H_2O a partir de sustancias orgánicas, pero una vez iniciada es difícil suspender una oxidación antes de que sea completa. El reactivo más común es el aire, pero con frecuencia el oxígeno es menos costoso. Los agentes oxidantes químicos, como ácido nítrico, dicromatos, permanganatos, anhídrido crómico, cloratos y peróxido de hidrógeno, son generalmente más caros que los gases, así que se emplean únicamente cuando los gases no funcionan bien. La reacción de combustión es extremadamente exotérmica:

$$H_2 + \tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O \qquad \Delta H = -2.41\ MJ$$
$$C + O_2 \rightarrow CO_2 \qquad \Delta H = -2.85\ MJ$$

En vista de que siempre hay algo de combustión completa con todas las oxidaciones parciales, la eliminación de calor es con frecuencia el factor controlante en oxidación.

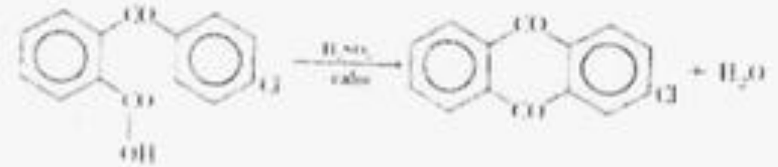
Ejemplo técnico de oxidación. Los ácidos y el anhídrido ftálico, producidos principalmente a partir de xilenos, se emplean en la fabricación de varios colorantes, plásticos y plastificantes. Su producción se describe en el capítulo 34. El anhídrido se convierte en antraquinona, ftalocianinas y fenolftaleína, con varios otros derivados. El fenol (Cap. 34) también se obtiene a partir de cumeno por oxidación. Estas dos sustancias tienen un empleo tan amplio que su uso en los colorantes es casi trivial.

REACCIONES DE CONDENSACIÓN Y ADICIÓN (FRIEDEL-CRAFTS). Sólo unos cuantos productos se fabrican en cantidades considerables mediante estas reacciones, pero son los que se utilizan en diferentes productos intermedios y en la manufactura de colorantes de tina de alta calidad. El agente que se emplea en esta reacción es generalmente un cloruro ácido o un anhídrido, catalizado con cloruro de aluminio. El anhídrido ftálico reacciona con clorobenceno para dar el ácido *p*-clorobenzoilbenzoico:



[10]Groggins, op. cit., Cap. 9; Sitig, *Combining Oxygen and Hydrocarbons for Profit*, Gulf, Houston, Tex., 1962.

y a continuación, el ácido *p*-clorobenzoilbenzoico forma *β*-cloroantraquinona por cierre del anillo.



Puesto que la antraquinona es un compuesto relativamente raro y costoso del alquitrán de hulla y del petróleo, este tipo de reacción es la base para la fabricación de derivados de antraquinona relativamente económicas para ser empleada en la obtención de muchos colorantes fijos para algodón. Hay disponibles una lista[11] de importantes productos intermedios que se obtienen utilizando reacciones de adición.

Las reacciones de Friedel-Craft son altamente corrosivas, y es difícil deshacerse de los residuos que contienen aluminio.

CONVERSIONES DIVERSAS. Toda reacción revelada por un producto químico orgánico está disponible y es potencialmente valiosa para la fabricación de algún producto intermedio. Entre éstos contamos con la acilación, la carboxilación y el cierre de anillos. Hay una lista de compuestos[12] producidos comercialmente por los procesos menos comunes.

COLORANTES

Los colorantes le dan un valor a los productos que sobrepasan su costo. Con frecuencia, el color es la razón de que se vendan. Algunos colorantes tienen usos especializados como detectores de radiación y fotosensitivos para papeles y carteles. El propósito de un colorante suele ser ayudar en la venta de un producto. Las ventas de colorantes fueron estimadas en 608 millones de dólares en 1980. Se calcula que cada venta de colorantes tiene una influencia de 10 dólares en la venta del producto, así que el efecto es mucho mayor que el costo. La molécula de colorante usual aparece como compleja y confusa, pero su síntesis sigue un procedimiento ordenado, en el que se emplean más de 1000 productos intermediarios y comparativamente pocas conversiones químicas.

Un colorante debe tener color, pero además debe poder impartir color a otra cosa en forma razonablemente permanente antes de que se pueda considerar como un colorante. La mayor parte de los colorantes contienen bastante insaturación, y alguna parte del colorante tiene casi siempre la forma de anillos aromáticos con nitrógeno insaturados, de varios tipos comunes a muchos colorantes. La estructura quinoide aparece con frecuencia. El árbol de colorantes de la figura 39.5 muestra el desarrollo de varios de los principales colorantes con sus fechas de descubrimiento. Es obvio que la industria de los colorantes florecía ya cuando la química estaba en su infancia.

[11] CPI 4, p. 727.
[12] CPI 4, p. 728.

Se han hecho muchas correlaciones (y se han intentado más) entre
y el color. El color resulta de transiciones electrónicas entre órbitas
nas de las primeras observaciones son dignas de estudio y son más
der que las estructuras electrónicas. Estos conceptos se empezaron a e
llegaron a su estado actual alrededor de 1930.

Un colorante consta de una estructura que produce color, el *c*
de electrones), y una parte que regula las propiedades de coloraci
auxocromo (donador de electrones). Sin ambas partes, el material
cuerpo con color.

El cromágeno es un cuerpo aromático que contiene un grupo c
lor, llamado comúnmente *cromóforo*. Los grupos cromóforos cau
las bandas de absorción en el espectro visible. Los cromóforos co

1. El grupo nitroso: $-NO$ (o $=N-OH$)
2. El grupo nitro: $-NO_2$ (o $=NOOH$)
3. El grupo azoico: $-N=N-$
4. El grupo etilénico: $\geq C=C \leq$
5. El grupo carbonilo: $\geq C=O$
6. Los grupos carbono-nitrógeno: $\geq C=NH$ y $-CH=N-$
7. Los grupos carbono-azufre: $\geq C=S$ y $\equiv C-S-S-C \equiv$

Estos grupos dan color a los cuerpos aromáticos al causar el desp
aparición de, bandas absorbentes en el espectro visible. Los grupos
tuyen la base de un método de clasificación de colorantes.

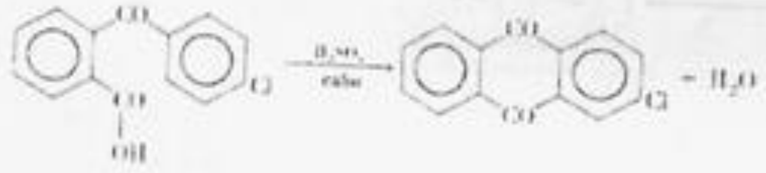
Algunas moléculas pierden sus colores cuando se saturan los g
Los auxocromos, la parte del colorante que causa su adherencia al
rea (generalmente textiles), son: $-NH_2$, $-OH$, $-NR_2$, $-COOH$
coincidencia que éstos sean materiales que forman sales: $-NH_2$ y
lubilidad en ácido; $-OH$, $-COOH$, y $-SO_3H$ causan solubilidad
cas.

Las figuras 39.6, 39.7 y 39.8 ayudan a comprender la relació
precursores, intermedios y algunos colorantes sencillos.

CLASIFICACIÓN DE COLORANTES. Es posible la clasificación de co
un sistema ingenioso[13] creado hace algunos años por la Society of D
y publicado como el *Colour Index*. Éste es, sin lugar a dudas, el lib
que existe relacionado con los colorantes. El *Colour Index* clasific
acuerdo con un sistema doble. El número asignado define la clase qu
genérico identifica el uso o aplicación. Algunos fabricantes añaden
cial o trivial. Nótese en las figuras 39.6 y 39.9: Chrome blue-black
mercial), CI 15705 (los números 11 000 al 19 999 están reservados p
noazoicos). Mordan black 17 (un colorante azoico que se aplica co
17 en la lista de este tipo). El *Colour Index* reconoce 26 tipos de col

[13] *Colour Index*, 3d ed., 5 vols., Society of Dyers and Colourists, Brad
American Association of Textile Chemists and Colorists, Lowell, Mass., L

continuación, el ácido p-clorobenzoilbenzoico forma β-cloroantraquinona por cierre anillo.



sto que la antraquinona es un compuesto relativamente raro y costoso del al-
rán de hulla y del petróleo, este tipo de reacción es la base para la fabricación de
vados de antraquinona relativamente económicas para ser empleada en la obten-
de muchos colorantes fijos para algodón. Hay disponibles una lista[11] de importan-
productos intermedios que se obtienen utilizando reacciones de adición.
Las reacciones de Friedel-Craft son altamente corrosivas, y es difícil deshacerse de los
duos que contienen aluminio.

VERSIONES DIVERSAS. Toda reacción revelada por un producto químico orgáni-
stá disponible y es potencialmente valiosa para la fabricación de algún producto
medio. Entre éstos contamos con la acilación, la carboxilación y el cierre de
os. Hay una lista de compuestos[12] producidos comercialmente por los procesos
s comunes.

ORANTES

olorantes le dan un valor a los productos que sobrepasan su costo. Con frecuen-
l color es la razón de que se vendan. Algunos colorantes tienen usos especializados
detectores de radiación y fotosensitivos para papeles y carteles. El propósito de
lorante suele ser ayudar en la venta de un producto. Las ventas de colorantes
n estimadas en 608 millones de dólares en 1980. Se calcula que cada venta de co-
tes tiene una influencia de 10 dólares en la venta del producto, así que el efecto es
o mayor que el costo. La molécula de colorante usual aparece como compleja y
sa, pero su síntesis sigue un procedimiento ordenado, en el que se emplean más
00 productos intermediarios y comparativamente pocas conversiones químicas.
n colorante debe tener color, pero además debe poder impartir color a otra cosa
ma razonablemente permanente antes de que se pueda considerar como un colo-
La mayor parte de los colorantes contienen bastante insaturación, y alguna par-
colorante tiene casi siempre la forma de anillos aromáticos con nitrógeno insatu-
de varios tipos comunes a muchos colorantes. La estructura quinoide aparece
cuencia. El árbol de colorantes de la figura 39.5 muestra el desarrollo de varios
principales colorantes con sus fechas de descubrimiento. Es obvio que la in-
de los colorantes florecía ya cuando la química estaba en su infancia.

CPI 4, p. 727

CPI 4, p. 728.

Se han hecho muchas correlaciones (y se han intentado más) entre la estructura quí-
y el color. El color resulta de transiciones electrónicas entre órbitas moleculares. A
nas de las primeras observaciones son dignas de estudio y son más fáciles de compr
der que las estructuras electrónicas. Estos conceptos se empezaron a emplear desde 18
llegaron a su estado actual alrededor de 1930.

Un colorante consta de una estructura que produce color, el *cromágeno* (recep
de electrones), y una parte que regula las propiedades de coloración y solubilidad
auxocromo (donador de electrones). Sin ambas partes, el material es sencillamente
cuerpo con color.

El cromágeno es un cuerpo aromático que contiene un grupo que proporciona
lor, llamado comúnmente *cromóforo*. Los grupos cromóforos causan color al alte
las bandas de absorción en el espectro visible. Los cromóforos comunes son:

1. El grupo nitroso: $-NO$ (o $=N-OH$)
2. El grupo nitro: $-NO_2$ (o $=NOOH$)
3. El grupo azoico: $-N=N-$
4. El grupo etilénico: $\geq C=C\leq$
5. El grupo carbonilo: $\geq C=O$
6. Los grupos carbono-nitrógeno: $\geq C=NH$ y $-CH=N$
7. Los grupos carbono-azufre: $\geq C=S$ y $\equiv C-S-S-C\equiv$

Estos grupos dan color a los cuerpos aromáticos al causar el desplazamiento de, o
aparición de, bandas absorbentes en el espectro visible. Los grupos cromóforos cons
tuyen la base de un método de clasificación de colorantes.

Algunas moléculas pierden sus colores cuando se saturan los grupos cromóforo
Los auxocromos, la parte del colorante que causa su adherencia al material que col
rea (generalmente textiles), son: $-NH_2$, $-OH$, $-NR_2$, $-COOH$, y $-SO_3H$. No
coincidencia que éstos sean materiales que forman sales: $-NH_2$ y $-NR_2$ producen s
lubilidad en ácido; $-OH$, $-COOH$ y $-SO_3H$ causan solubilidad en soluciones bá
cas.

Las figuras 39.6, 39.7 y 39.8 ayudan a comprender la relación que existe ent
precursores, intermedios y algunos colorantes sencillos.

CLASIFICACIÓN DE COLORANTES. Es posible la clasificación de colorantes utilizand
un sistema ingenioso[13] creado hace algunos años por la Society of Dyers and Colouris
y publicado como el *Colour Index*. Éste es, sin lugar a dudas, el libro más important
que existe relacionado con los colorantes. El *Colour Index* clasifica los colorantes d
acuerdo con un sistema doble. El número asignado define la clase química y un nombr
genérico identifica el uso o aplicación. Algunos fabricantes añaden un nombre comer
cial o trivial. Nótese en las figuras 39.6 y 39.9: Chrome blue-black U (un nombre co
mercial), CI 15705 (los números 11 000 al 19 999 están reservados para colorantes mo
noazoicos). Mordan black 17 (un colorante azoico que se aplica como mordente. No
17 en la lista de este tipo). El *Colour Index* reconoce 26 tipos de colorantes por clasifi

[13] *Colour Index*, 3d ed., 5 vols., Society of Dyers and Colourists, Bradford, England, and American Association of Textile Chemists and Colorists, Lowell, Mass., 1971.

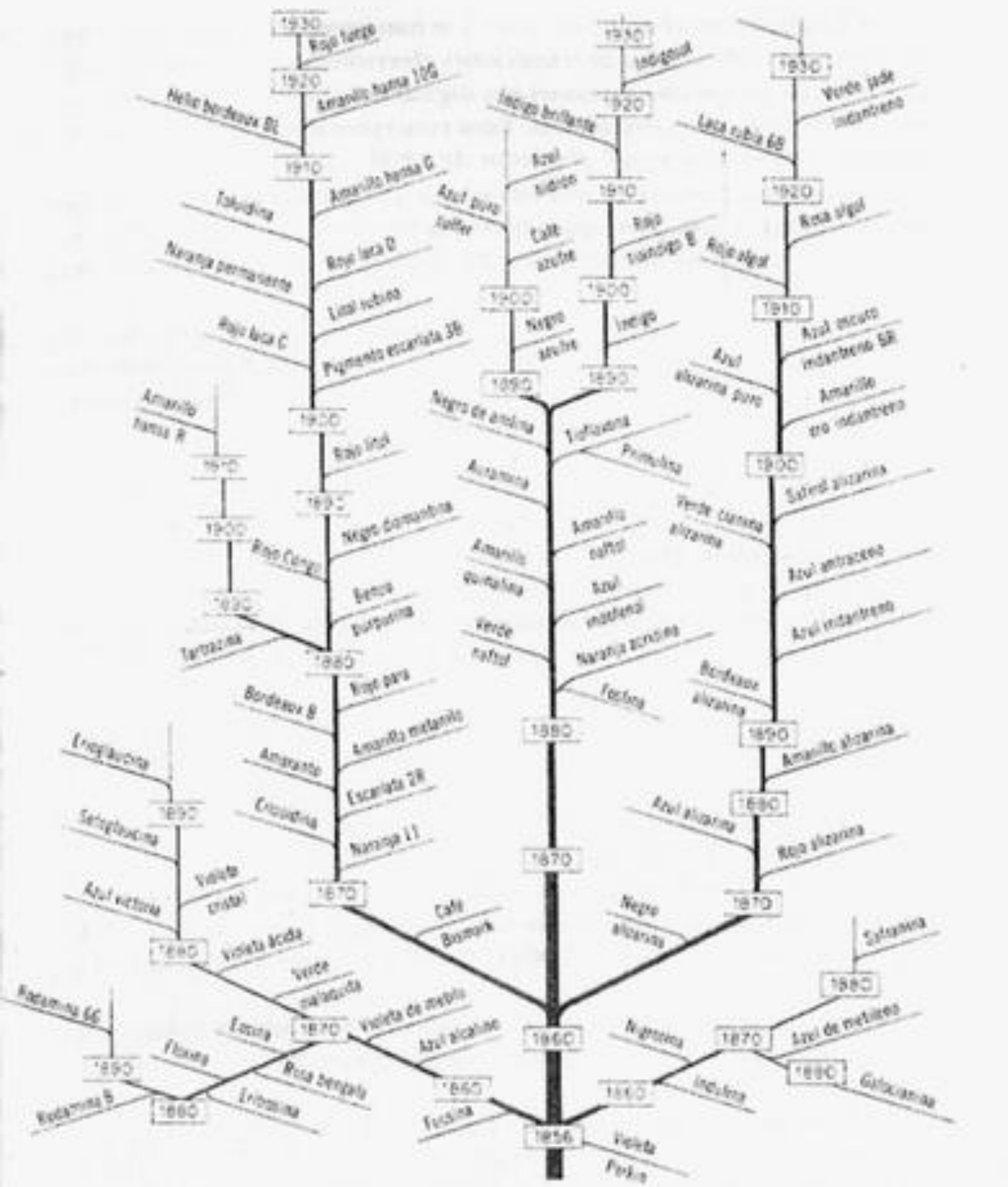


Fig. 39.5. Desarrollos importantes de la química orgánica de color. (*Interchemical Corp.* and *John Wiley and Sons, Inc.*)

cación química: (1) nitroso, (2) nitro, (3) mono-, dis-, tris-, y poli-azo, (4) azoico, (5) estilbene, (6) carotenoide, (7) difenilmetano (cetona imina), (8) triaril-metano, (9) xanteno, (10) acridina, (11) quinolina, (12) metina y polimetina, (13) tiazol, (14) indamina e indafenol, (15) azina, (16) oxazina, (17) tiazina, (18) azufre, (19) aminocetona, (20) hidroxicetona, (21) antraquinona, (22) indigoide, (23) ftalocianina, (24) materiales colorantes naturales orgánicos, (25) bases de oxidación y (26) materiales colorantes inorgánicos.

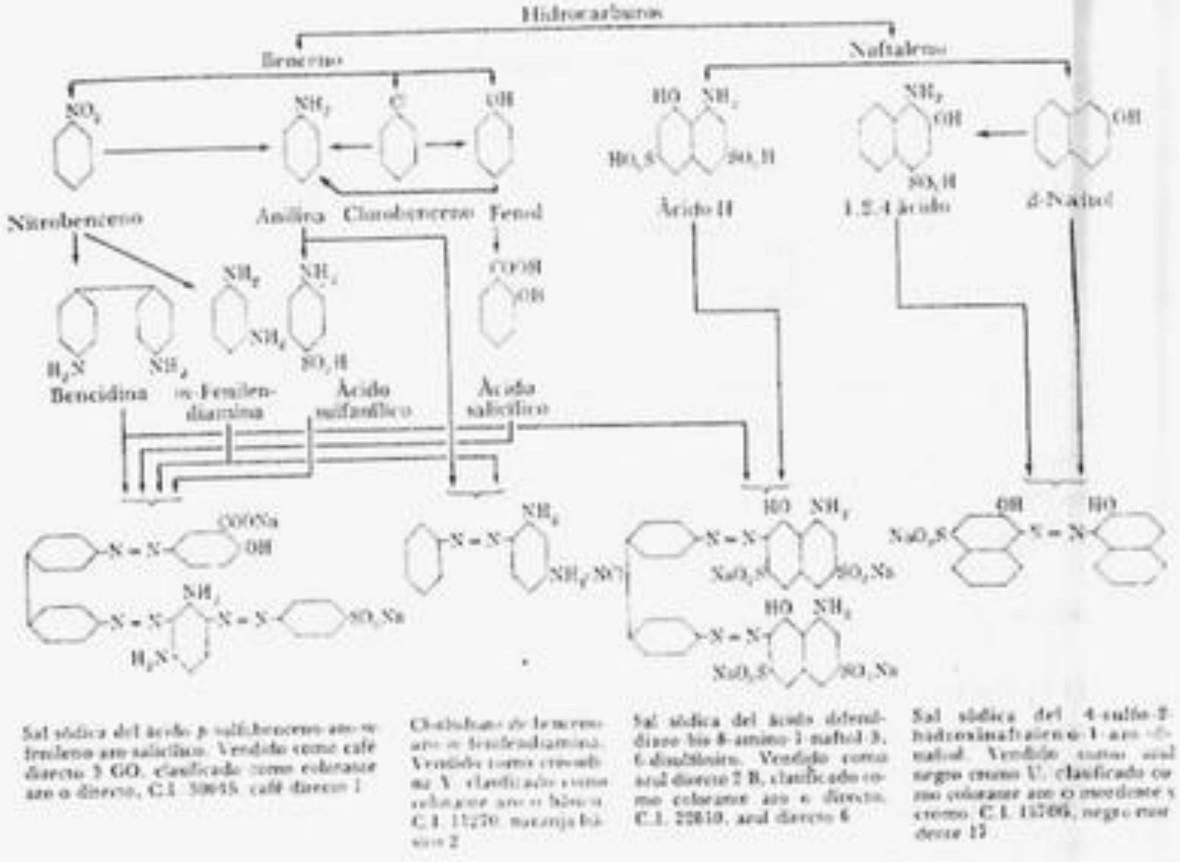


Fig. 39.6. Relación entre hidrocarburos, intermedios y algunos colorantes azoicos.

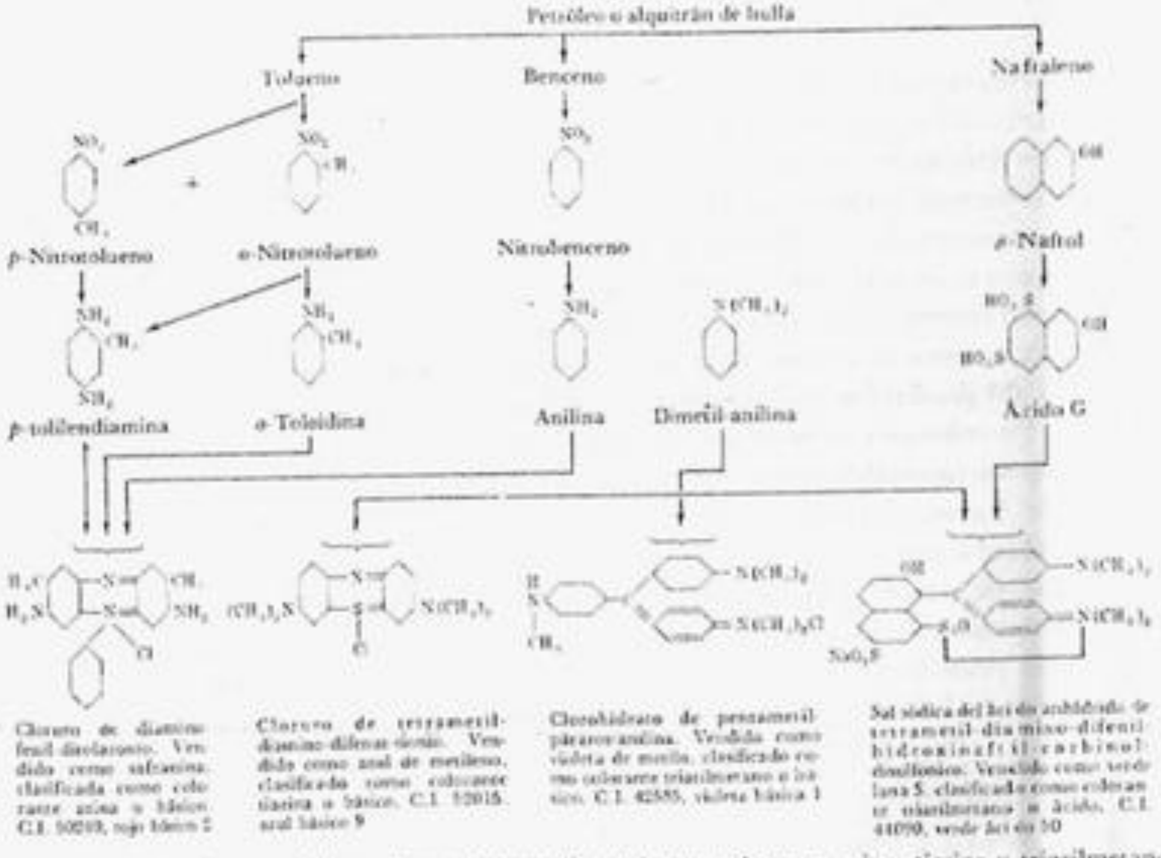


Fig. 39.7. Relación entre hidrocarburos, intermedios y algunos colorantes azina, tiazina y triarilmetano.

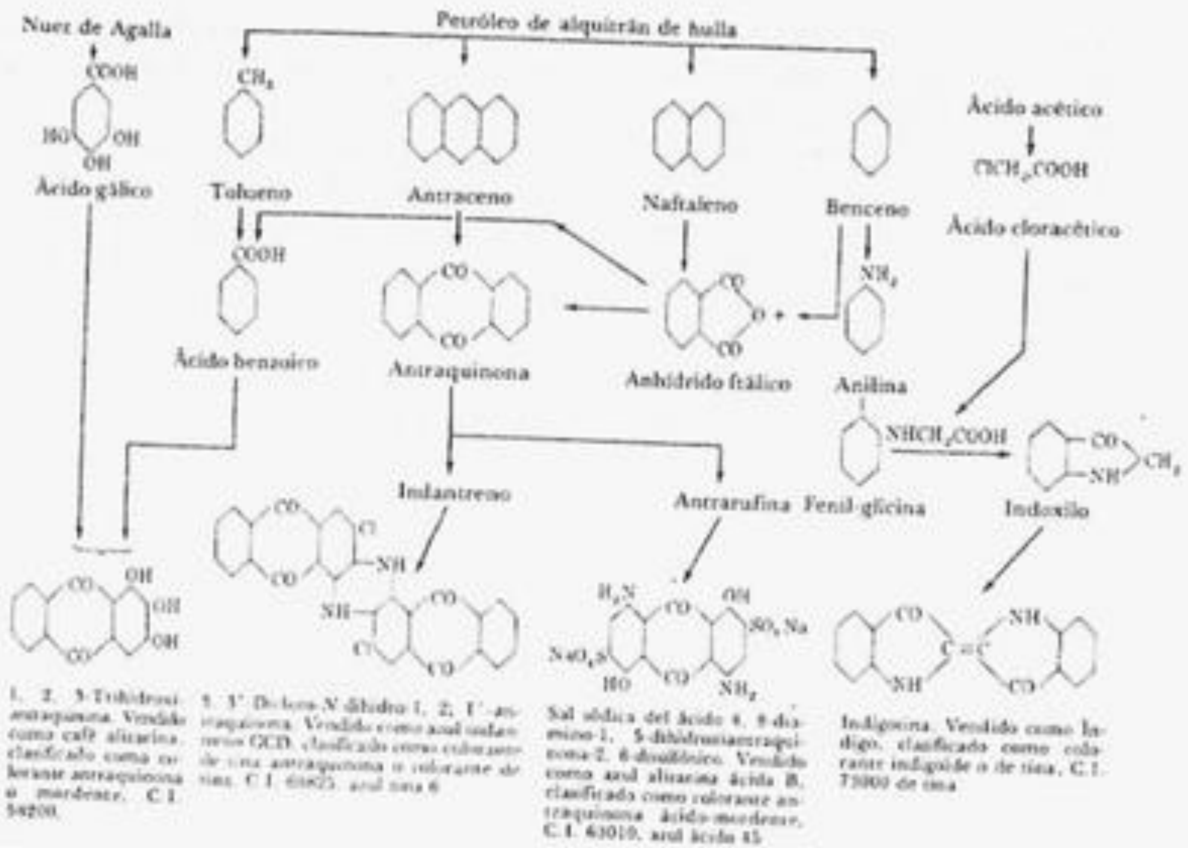


Fig. 39.8. Relación entre hidrocarburos, intermedios, índigo y algunos colorantes antraquinona.

Es conveniente utilizar la clasificación de aplicaciones utilizada por la U.S. International Trade Commission: (1) colorantes ácidos, (2) colorantes azoicos, (3) colorantes básicos, (4) colorantes directos, (5) colorantes dispersos, (6) colorantes reactivos con fibras, (7) agentes abrillantadores fluorescentes, (8) colores para alimentos, drogas y cosméticos, (9) colorantes mordentes, (10) colorantes disolventes, (11) colorantes con azufre y (12) colorantes de tina. Obviamente no es práctico en un libro de este tamaño analizar todas las combinaciones de propiedades y composiciones químicas posibles. Sin embargo, debe advertirse que seis clases forman la mayor parte del mercado y permiten concentrarse en ellos. La tabla 39.3 muestra el tamaño y el valor de los mercados. Ellos son los colorantes ácidos, básicos, directos, dispersos, reactivos y de tina. Grandes compendios[14] hacen posible la obtención de información sobre los omitidos aquí.

La importancia de las diferentes clases de aplicaciones se menciona en seguida:

Colorantes ácidos. Derivan su nombre de su insolubilidad en baños ácidos. Se emplean para teñir fibras proteínicas como lana, seda y nylon; también piel y papel. Generalmente son complejos azo, triaril metano o de antraquinona.

Colorantes azoicos. Estos "colores al hielo" se depositan directamente sobre la fibra mediante acoplamiento de materiales diazoicos durante su contacto con las

[14] Venkataraman, op. cit.; ECT, op. cit.; Kent, *Riegel's Industrial Chemistry*, Reinhold, New York, 1962.

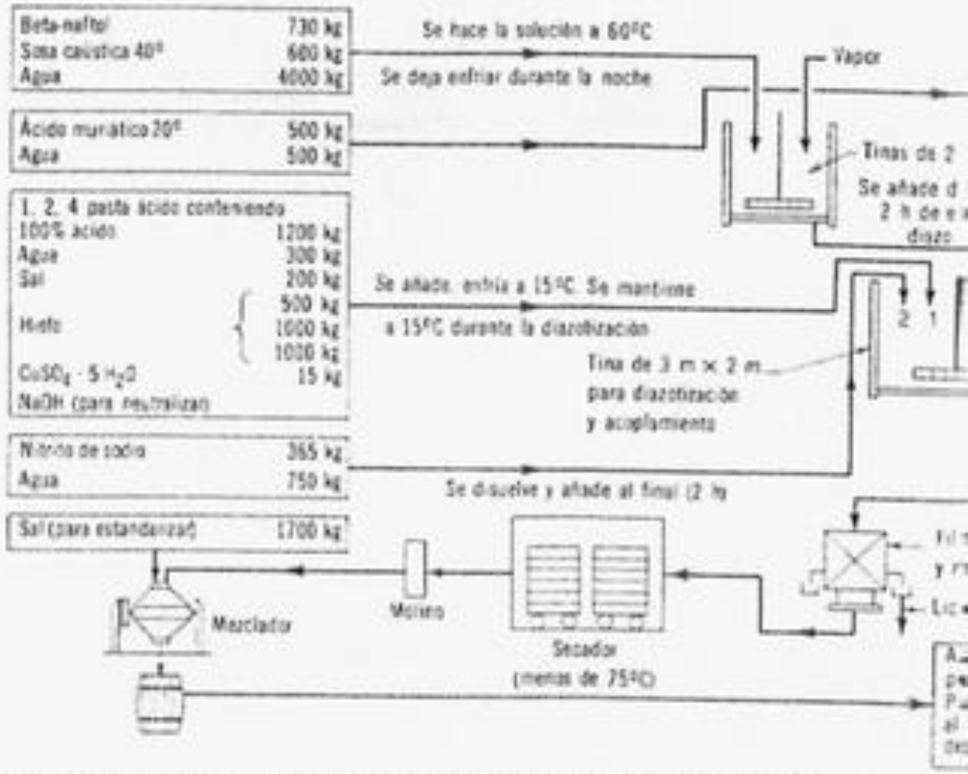


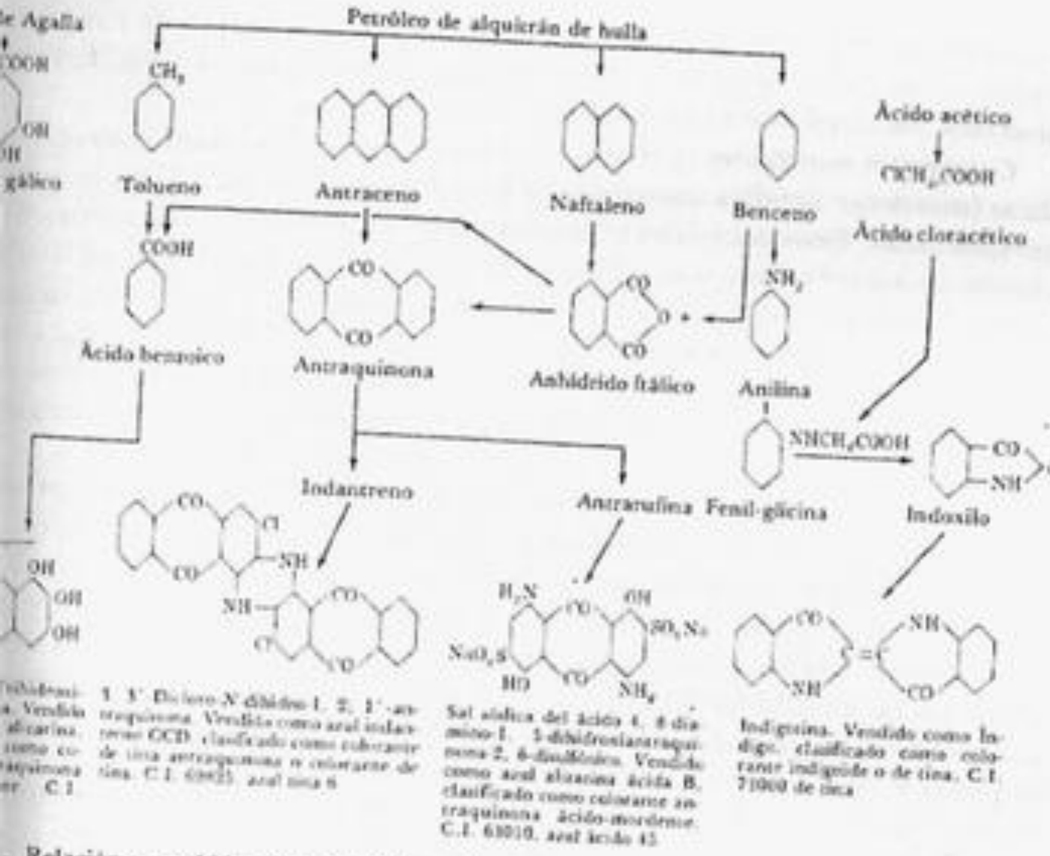
Fig. 39.9 Diagrama de flujo para el azul negro al cromo U. CI 15705, negro mor monoazo o mordente: lote = 5 kg-mol.

fibras. Las bajas temperaturas evitan que el compuesto diazoico se d que está listo para acoplarse. Son brillantes y de larga duración y se do para impresiones sobre algodón.

Colorantes básicos. La mayor parte de los colorantes básic amino o amino sustituidos solubles en ácidos que se insolubilizan alc ción. Casi todos son triarilmetanos o xantenos. Se pueden utilizar pa godón con un mordente, pero su uso principal es para tintas de d carbón y cintas para máquinas de escribir. En disolventes no acuosos ra escribir o imprimir.

Colorantes directos. Los colorantes directos se emplean para rectamente, es decir, sin la adición de un mordente. También se e prendas de ropa interior (mezcla de algodón, y lana o seda). Son g rantes azoicos, y su solubilidad en el baño colorante se reduce a vec sal. Algunos se desarrollan sobre la fibra formando la sal diazoica so pués acoplando para aumentar la insolubilidad. El β-Naftol es el ag para el desarrollo.

Colorantes dispersos. Los productos sintéticos modernos (acetato d cos, poliésteres) son difíciles de colorear. Los colorantes dispersos se de materiales finamente divididos que se absorben en las fibras co una solución sólida. Se pueden emplear colorantes azoicos solubles, mejores y más comunes son los colores insolubles de antraquinona; a la fibra. El grupo etanolamilona $-NHCH_2CH_2OH$ se encuentra con te grupo y ayuda tanto en la dispersión como en la absorción.



. Relación entre hidrocarburos, intermedios, Indigo y algunos colorantes antraquinona.

conveniente utilizar la clasificación de aplicaciones utilizada por la U.S. Inter- Trade Commission: (1) colorantes ácidos, (2) colorantes azoicos, (3) coloran- os, (4) colorantes directos, (5) colorantes dispersos, (6) colorantes reactivos con 7) agentes abrillantadores fluorescentes, (8) colores para alimentos, drogas y os, (9) colorantes mordentes, (10) colorantes disolventes, (11) colorantes con (12) colorantes de tina. Obviamente no es práctico en un libro de este tamaño todas las combinaciones de propiedades y composiciones químicas posibles. rgo, debe advertirse que seis clases forman la mayor parte del mercado y per- ncentrarse en ellos. La tabla 39.3 muestra el tamaño y el valor de los merca- s son los colorantes ácidos, básicos, directos, dispersos, reactivos y de tina. compendios[14] hacen posible la obtención de información sobre los omitidos

nportancia de las diferentes clases de aplicaciones se menciona en seguida:

antes ácidos. Derivan su nombre de su insolubilidad en baños ácidos. Se para teñir fibras proteínicas como lana, seda y nylon; también piel y papel. ente son complejos azo, triaril metano o de antraquinona.

antes azoicos. Estos "colores al hielo" se depositan directamente sobre la iante acoplamiento de materiales diazoicos durante su contacto con las

alaraman, op. cit.; ECT, op. cit.; Kent, *Riegel's Industrial Chemistry*, Reinhold, k, 1962

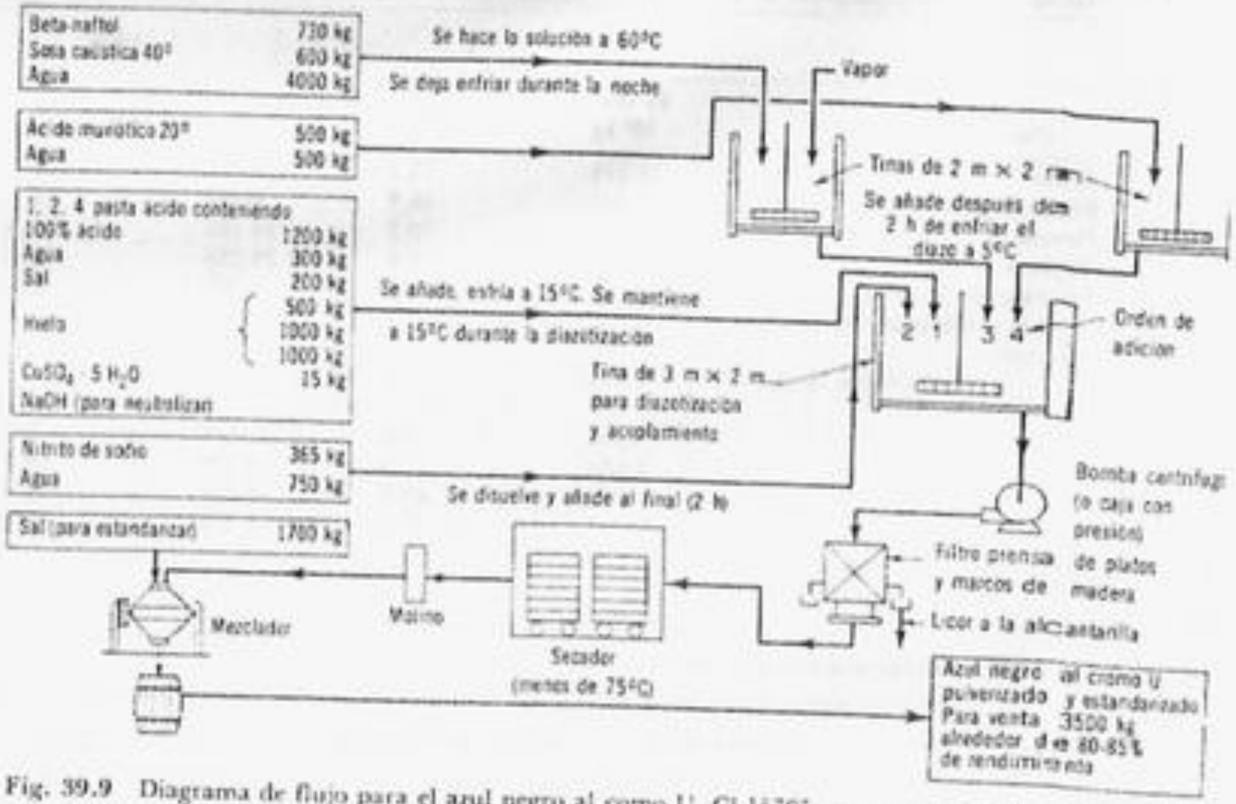


Fig. 39.9 Diagrama de flujo para el azul negro al cromo U. CI 15705, negro mordente 17. Un colorar monoazo o mordente: lote = 5 kg-mol.

fibras. Las bajas temperaturas evitan que el compuesto diazoico se descomponga hast que está listo para acoplarse. Son brillantes y de larga duración y se emplean sobre t do para impresiones sobre algodón.

Colorantes básicos. La mayor parte de los colorantes básicos son compuest amino o amino sustituidos solubles en ácidos que se insolubilizan alcalinizando la solu ción. Casi todos son triarilmetanos o xantenos. Se pueden utilizar para teñir lana o al godón con un mordente, pero su uso principal es para tintas de duplicación, pape carbón y cintas para máquinas de escribir. En disolventes no acuosos forman tintas pa ra escribir o imprimir.

Colorantes directos. Los colorantes directos se emplean para teñir algodón di rectamente, es decir, sin la adición de un mordente. También se emplean para teñi prendas de ropa interior (mezcla de algodón, y lana o seda). Son generalmente colo- rantes azoicos, y su solubilidad en el baño colorante se reduce a veces con adición de sal. Algunos se desarrollan sobre la fibra formando la sal diazoica sobre la tela, y des- pués acoplando para aumentar la insolubilidad. El β-Naftol es el agente más común para el desarrollo.

Colorantes dispersos. Los productos sintéticos modernos (acetato de celulosa, plásti- cos, poliésteres) son difíciles de colorear. Los colorantes dispersos se aplican en forma de materiales finamente divididos que se absorben en las fibras con las que forman una solución sólida. Se pueden emplear colorantes azoicos solubles, sencillos, pero los mejores y más comunes son los colores insolubles de antraquinona; ambos penetran en la fibra. El grupo etanolamilona $-NHCH_2CH_2OH$ se encuentra con frecuencia en es te grupo y ayuda tanto en la dispersión como en la absorción.

Tabla 39.3 Comparación de la producción de colorantes, en Estados Unidos, por clase de aplicación

	1972		1980	
Clase de aplicación	Producción, 10^3 kg	Valor, 10^6 dólares	Producción, 10^3 kg	Valor, 10^6 dólares
Ácido	13 518	71.7	11 640	115
Básico (clásico y modificado)	8 181	48.9	6 634	71.1
Directo	17 124	39.2	14 191	85.3
Disperso	18 149	107.6	21 236	178.1
Reactivo con la fibra	1 681	15.6	2 605	36.0
Agentes abrillantadores fluorescentes	12 419	38.3	17 245	60.4
Colores para alimentos, drogas y cosméticos	2 111	19.8	2 761	48.4
Mordente	666	2.6	186	1.9
Disolvente	5 667	22.3	4 829	28.9
Tina	25 064	63.3	18 286	120.4
Los demás	10 461	16.3	11 909	46.9

FUENTE: *Synthetic Organic Chemicals*, U.S. International Trade Commission.

Colorantes reactivos con fibras.[15] Estos colorantes reaccionan para formar un enlace covalente entre el colorante y la fibra celulósica que se acostumbra teñir con ellos. Esto produce prendas de gran resistencia al lavado. Se tiñen así algodón, rayón y algunos nylons y es el tipo más nuevo de colorantes que se ha inventado (1956).

Agentes abrillantadores fluorescentes.[16] Todos conocen lo que significa el término "blanco", pero su descripción y definición exacta es bastante elusiva. El "azúleo" se ha empleado durante mucho tiempo para hacer que la ropa amarillenta aparezca "más blanca", y se puede obtener mayor brillantez en jabones, textiles, plásticos, papel y detergentes al añadirles "abrillantadores ópticos". Éstos absorben la luz ultravioleta y emiten azules brillantes, lo que proporciona una blancura muy mejorada. Los abrillantadores son estilbenos con algunos oxazoles y triazoles.

Los pigmentos reflejantes como el dióxido de titanio se añaden muchas veces para mejorar la blancura del papel; los abrillantadores son útiles para mejorar la apariencia del papel reciclado.

Colorantes para alimentos, fármacos y cosméticos.[17] En la actualidad sólo son 52 colorantes, que constituyen un grupo de materiales cuidadosamente controlados y regulados por la U.S. Food and Drug Administration. La pureza y la seguridad son monitoreados rígidamente; algunos colorantes estan "listados" y algunos son "certificados". Los listados cumplen con estándares de seguridad; los certificados tienen cada lote idéntico a un estándar original aprobado. Hay considerable controversia sobre algunos de los colorantes ya aprobados, y parece probable que se va a reducir aún más el número de aprobados. Un desarrollo interesante es el enlace de ciertos colorantes a cadenas poliméricas, causando así que pasen por el canal digestivo sin cambios. Varios de estos colores se están probando para determinar sus efectos crónicos. Los colorantes aprobados incluyen antraquinonas, azoicos e indigoides.

[15]Hildebrand, Fiber Reactive Dyestuffs, *CHEMTECH* **8** (4) 224 (1978).

[16]Consumer Demand Spurs Brightener Use, *Chem. Eng. News* **43** (15) 37 (1965); Blanchard, Harper, Gautreaux, and Reid, Optical Brightener Adsorption by Polymer-Treated Fabrics, *CHEMTECH* **1** (3) 181 (1971).

[17]Greene, Food Dye Users See Red over FDA Color Bans, *Chem. Eng.* **84** (2) 84 (1977); These Colorants Can't Hurt You, *Chem. Week* **120** (17) 65 (1977).

Colorantes mordentes (y lacas). Algunos colorantes se combinan con sales metálicas (mordente significa amargo) para formar materiales coloreados muy insolubles llamados lacas. Estos materiales se emplean generalmente como pigmentos. Si una tela hecha de algodón, lana u otra fibra proteínica se impregna con una sal de aluminio, cromo o hierro y luego se pone en contacto con un colorante formador de lacas, se crea un precipitado metálico en la fibra, y el color se convierte en más resistente a la luz y al lavado. Grupos sustituyentes como —OH y —COOH agregados a núcleos azoicos o antraquinónicos son capaces de reaccionar con metales para formar colorantes mordentes.

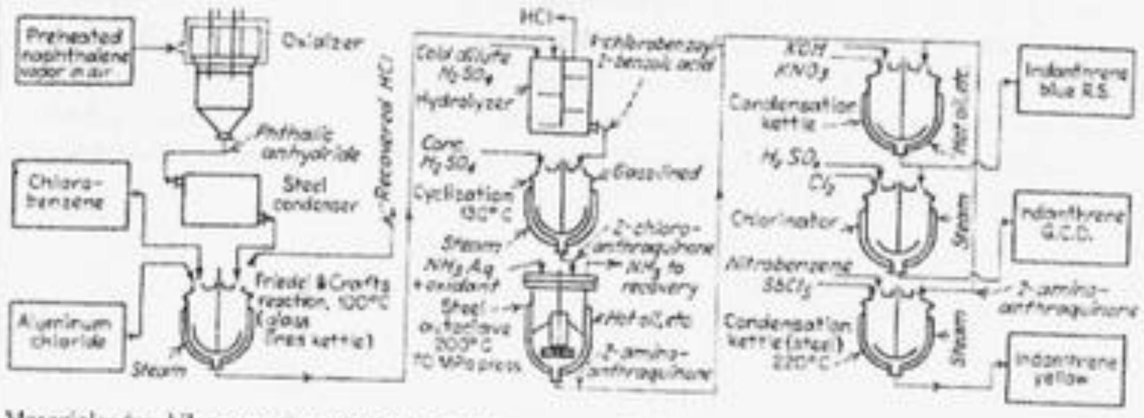
Colorantes disolventes. Algunos colorantes simples son solubles en alcoholes, disolventes de hidrocarburos clorinados, o amoniaco líquido, y parece que hay considerable posibilidad de teñir los sintéticos difíciles de colorear, poliésteres, poliacrilatos y triacetatos con dichas soluciones. El percloroetileno ha sido el disolvente preferido hasta la fecha. Dicha tecnología podría reducir enormemente el problema de eliminar colorantes no absorbidos de las aguas residuales, lo cual puede ser muy molesto para quienes tiñen, y este sistema ha tenido buen éxito en Europa. Debido a que las nuevas máquinas se tienen que desarrollar para manejar los disolventes volátiles que se emplean, y como además los diseños para contener los vapores representan un cambio considerable en las máquinas actuales, los tintoreros de Estados Unidos no han mostrado mucho interés. Los colorantes disolventes, llamados a veces solubles en alcohol, son generalmente azoicos, bases triarilmetano o antraquinonas. Se utilizan para colorear aceites, ceras, barnices, ceras para calzado, lápices labiales y gasolinas.

Colorantes al azufre (colorantes de sulfuro). Son un gran grupo de colorantes de bajo costo que producen matices opacos en algodón. Tienen buena resistencia a la luz, al lavado y a los ácidos, pero son muy sensibles al cloro o al hipoclorito. El cromóforo es complejo y no bien definido; se obtiene reaccionando sulfuros o polisulfuros con aromáticos clorinados. Los colorantes al azufre son generalmente incoloros cuando están en la forma reducida en baño de sulfito de sodio, pero adquieren color al oxidarse. Se han empleado desde hace mucho tiempo.

Colorantes de tina. Tienen estructuras químicas muy complejas y casi todos son derivados de antraquinona o indantreno. Al reducirlos en solución se vuelven solubles en álcalis e incoloras, y se conocen como leucotinas. Los compuestos incoloros se utilizan para impregnar fibras de algodón, las que después se tratan con un oxidante o se exponen al aire para desarrollar el color. Los colorantes de tina son costosos, pero se emplean para telas de servicio pesado con lavados frecuentes, como las camisas de hombre. Algunas tinas se suministran como pastas para impresión. La pasta contiene hiposulfito de sodio y un agente reductor aldehídico. Se pueden imprimir en tela, y después se desarrollan pasando por un baño oxidante que contiene dicromato de sodio o perborato. La producción de algunos colorantes de tina se describe en la figura 39.10.

El colorante más conocido de esta clase es el índigo, que tiene una historia fascinante.[18] Originalmente se obtenía del glasto europeo o del índigo hindú (y durante al-

[18] Baumler, *A Century of Chemistry*, Econ Verlag, Dusseldorf, 1968.



Materiales (en kilogramos) para producir colorantes sencillos de tina.

2-CLOROANTRAQUINONA, 235 kg		2-AMINOANTRAQUINONA, 200 kg	
Anhídrido ftálico	148	2-Cloroantraquinona	235
Clorobenceno (80% recuperado)	600	NH_3 (28%)†	1500
Cloruro de aluminio	300		
H_2SO_4 (100%)	1500		

AMARILLO INDANTRENO G. C.I. 70600, AMARILLO TINA 2		AZUL INDANTRENO R.S. C.I. 69800, AZUL TINA 4. 60-65 kg 100% COLORANTE	
2-Amino-antraquinona	200	2-aminoantraquinona	200
Nitrobenceno*	2000	Potasa cáustica	1000
Pentacloruro de antimonio	700	KNO_3 (o K-clorato)	40

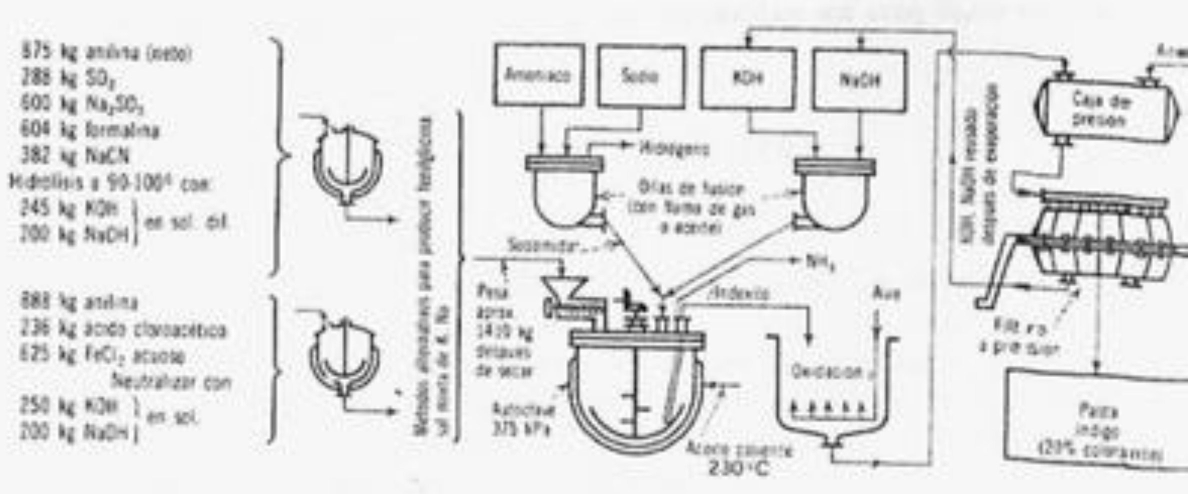
AZUL INDANTRENO G.C.D., AZUL TINA 14, aprox. 100% COLORANTE	
Azul indantreno R.S.	100
H_2SO_4 (93)	1200
$FeSO_4$	90
Cl_2	25

*Recuperado como anilina o como nitrobenceno.
†90% recuperable.

Fig. 39.10. Diagrama de flujo delineando obtención de colorantes sencillos de tina, no está detallado.

gún tiempo se cultivó en Estados Unidos y produjo altas ganancias). Ahora se obtiene en forma sintética (véase la Fig. 39.11) y es uno de los colores más populares del mundo. Cuando se emplea para teñir lana, proporciona matices oscuros (marinos) con excelentes propiedades de fijeza. Como colorante para la mezclilla de algodón, la falta de fijeza parece ser cotizada como una novedad. Algunos índigos modificados, como el tioíndigo, dan matices muy brillantes con buena permanencia cuando se utilizan sobre rayón.

FABRICACIÓN DE COLORANTES. Como la química es relativamente sencilla (aun cuando el control de calidad no lo es) y muchas de las reacciones tienen poco efecto térmico y se puede llevar a cabo en simples recipientes abiertos, hace tiempo que muchos colorantes se sintetizaban en tinas de madera. La reacción entre nitrito de sodio y una amina, realizada a la temperatura del hielo, produce sal ionizada diazoica altamente reactiva que puede reaccionar (acoplarse) rápidamente con otra molécula



Para producir 1 t de 100% Índigo o 5 t pasta al 20%, se requieren los siguientes materiales (en kilogramos). NOTA: Rendimientos de 80-82% sobre anilina; KOH, NaOH, NH_3 recuperado y reusado.

Fenilglicina (K,Na)	1550	Sodio	430
KOH (recuperado)	1525	Amoniaco	315
NaOH (recuperado)	1200		

Fig. 39.11. Diagrama de flujo delineando la producción de índigo.

para formar un cuerpo, por lo general coloreado, con rendimiento casi cuantitati... Las reacciones típicas son:

$$NaNO_2 + HCl \rightarrow HNO_2 + NaCl$$

$$RNH_2 + HNO_2 \rightarrow \underset{\text{Cloruro de aril diazonio}}{RN_2^+Cl^-} + 2H_2O \quad \text{Si R = benceno,} \quad \Delta H = -94.5 \text{ kJ}$$

$$\text{Si R} = \alpha\text{-naftilamina} \quad \Delta H = -103.9 \text{ kJ}$$

REACCIONES DE ACOPLAMIENTO

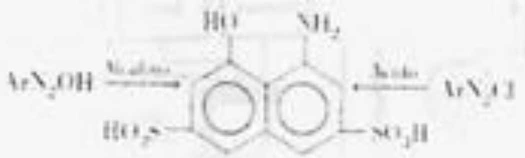
$$RN_2^+Cl^- + ArOH \rightarrow RN{=}NArOH + HCl$$

$$\text{o } ArNH_2 \rightarrow RN{=}NArNH_2 + HCl$$

El acoplamiento sigue reglas definidas[19] determinadas por la configuración electrón... ca, y esto permite que se exploten las diferencias estructurales isoméricas. Las susta... cias que se acoplan usualmente son fenoles, naftoles y las correspondientes amina... Los productos intermedios polifuncionales pueden tener grupos nitro reducidos después del acoplamiento y ser acoplado otra vez. El pH del baño puede también deter... minar el punto de acoplamiento. Consideremos el producto intermedio común H-ácido. (En las formas abreviadas que se emplean para los intermedios de naftaleno

[19] Rys and Zollinger, *Fundamentals of the Chemistry and Application of Dyes*, Wiley, New York, 1972; Venkataraman, op. cit.; ECT, 3d ed., vol. 8, 1979, p. 159 ff. Abrahart; *Dyes and Their Intermediates*, Edward Arnold, London, 1977.

conocidos como NSSO 1368. S = SO_3H. N = NH_2. y O = OH. y el sistema de numeración usual para los naftalenos.) Se acopla de la siguiente manera:



La tina de madera ha sido reemplazada por el acero inoxidable, acero porcelanizado, plástico y unidades forradas de hule o bloques de carbono, debido a la facilidad de limpieza que hace innecesario tener reservada una tina para cada color que se procesa. También ha habido una cantidad regular de automatización, pero en las figuras 39.9 y 39.10 se ven los pasos usuales de la manufactura de colorantes. Se han logrado grandes avances en la protección de los trabajadores contra productos intermedios tóxicos, y se ha incrementado la limpieza general y estandarizado los colores para tener resultados reproducibles garantizados. La industria aún es intensiva en la mano de obra, está sujeta a cambios en los gustos sobre colores y lleva la carga de un gran inventario en tiempos de altas tasas de interés. El servicio a clientes también constituye una pesada carga para la industria.

La complejidad de las estructuras de los colorantes no indica complejidad de manufactura. La ftalociamina de cobre (Fig. 39.12) es un buen caso ilustrativo. Éste es un colorante fuertemente clorinado y es el pigmento verde 7, CI 74260. Hay de 15 a 16

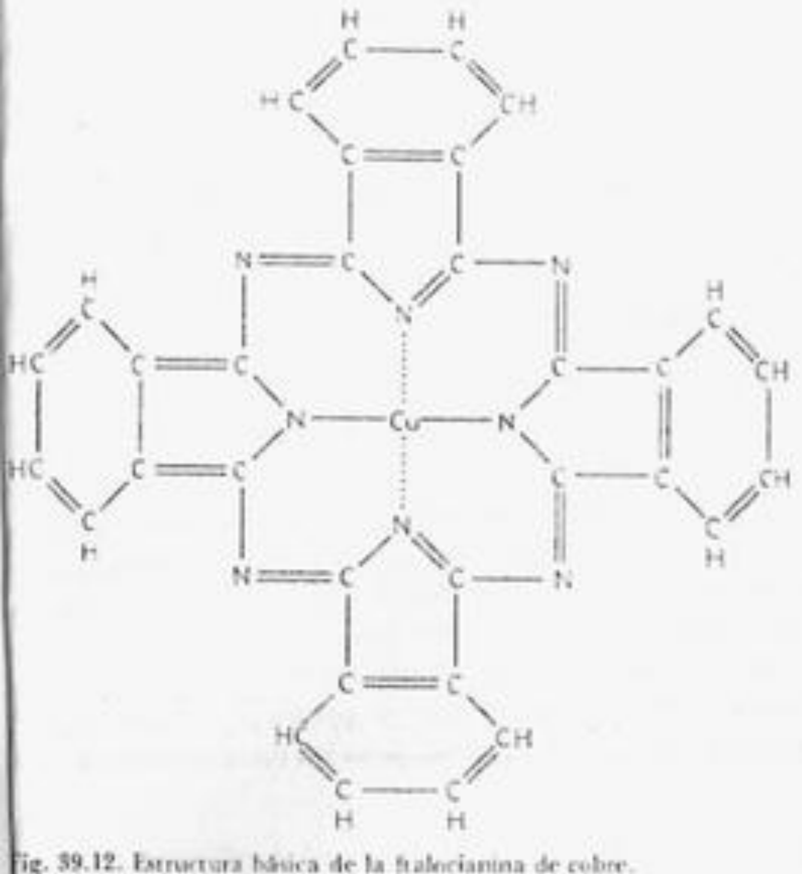


Fig. 39.12. Estructura básica de la ftalocianina de cobre.

átomos de cloro, probablemente distribuidos al azar, por cada unidad de ftalocianina. Las ftalocianinas forman solamente azules y verdes, pero sus colores son sumamente estables y dan los pigmentos que se utilizan en los colores de los artistas, tintas de impresión, recubrimientos superficiales, papel, revestimientos para pisos y hule. Son tan estables que se han usado como lubricantes de alta temperatura en los vehículos espaciales. Se fabrican de la siguiente manera:

COLORANTES NATURALES. Casi todos los colorantes antiguos eran derivados animales o extractos vegetales. La rubia, el índigo, el rojo Turquía, el púrpura de Tiro, el ácido pícrico, el jugo del nogal ceniciento y el jugo de nuez de nogal son algunos de los colores conocidos antes de que apareciera la química, y algunos de ellos son bastante buenos, pero los mejores son por lo general muy costosos y su control de calidad es virtualmente inexistente. Todos los extractos han desaparecido del uso comercial con excepción del palo de Campeche, CI 75290, negro natural 1, que es el extracto de un árbol de Centroamérica.

MATERIALES COLORANTES INORGÁNICOS. Los materiales inorgánicos empleados como pigmentos se presentaron en el Capítulo 24. Algunos caquis para tiendas de campaña o usos al aire libre similares aún se fabrican impregnando la tela en sulfato o acetato ferroso. Al secarse, o agregarle un álcali, se forma el hidróxido, que se oxida con blanqueadores para dar el hidróxido férrico de color fuerte.

REFERENCIAS SELECTAS

Abrahart, E. N.: *Dyes and Their Intermediates*, 2d ed., Chemical Publ. Co., New York, 1977.
Colour Index, 3d ed., 5 vols., Society of Dyers and Colourists, Bradford, England, and American Association of Textile Chemists and Colorists, Lowell, Mass., 1971.
Gurr, E.: *Synthetic Dyes in Biology, Medicine, and Chemicals*, Academic, New York, 1971.
James, R. W.: *Printing and Dyeing of Fabrics and Plastics*, Noyes, Park Ridge, N.J., 1974.
Johnston, R. M. and M. Saltzman (eds.): *Industrial Color Technology*, ACS, Columbus, Ohio, 1972.
Kirk, R. E. and D. F. Othmer: *Encyclopedia of Chemical Technology*, 3d ed., vol. 8, Wiley-Interscience, New York, 1979.
Lubs, H. A. (ed.): *The Chemistry of Synthetic Dyes and Pigments*, ACS Monograph No. 127, 1955.
Markakis, P.: *Anthocyanins as Food Colors*, Academic, New York, 1982.
Moser, F. H. and A. L. Thomas: *Phthalocyanine Compounds*, ACS Monograph 157, 1953.
Olin, A. D.: *Sources in Searching the Literature of Synthetic Dyes*, Tom's River Chemical Corp., Tom's River, N.J., 1963.
Rattie, I. D., and M. Breuer: *The Physical Chemistry of Dye Adsorption*, Academic, New York, 1974.
Rys, P. and H. Zollinger: *Fundamentals of the Chemistry and Application of Dyes*, Wiley-Interscience, New York, 1972.
Schmidlin, H. V.: *Preparation and Dyeing of Synthetic Fibres*, Reinhold, New York, 1963.
Tooley, P.: *Fuels, Explosives, and Dyestuffs*, J. Murray, London, 1971.
Venkataraman, K. (ed.): *The Chemistry of Synthetic Dyes*, several volumes, Academic, New York, 1952–1976.

Capítulo 4

Industria farmacéuti

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS
BIBLIOTECA
CIUDAD UNIVERSITARIA

El promedio de vida en Estados Unidos ha aumentado, desde 1900, de 49 años
más de 73 en la actualidad. Esto se debió, en parte al desarrollo de medi camentos
han controlado o eliminado muchas enfermedades que antes asolaban a la hun
dad. La tasa de fallecimientos por influenza en Estados Unidos por cada 100 000 l
tantes bajó de 102.5 en 1930 a 26.7 en 1978, y para todas las formas de tuberc
desde 71.1 hasta 1.0 durante el mismo lapso. La poliomielitis se ha eliminado pr
camente con el advenimiento de las vacunas preventivas.

HISTORIA. El empleo de medicamentos para aliviar el dolor y evitar la muerte
entretejida con la antigua superstición de que los espíritus malignos son los causa
de las enfermedades. Las culturas primitivas buscaban los poderes curativos de pe
najes mitológicos, particularmente de Esculapio, hijo de Apolo. El papiro de Eb
que nos lleva hasta el principio de la historia registrada en el valle del Nilo, cont
recetas hasta con 35 ingredientes, incluyendo productos botánicos, minerales y ani
les. Algunos de los minerales, como el azufre; la magnesia y la sosa, aún se encuent
en las farmacopeas actuales. Fueron los médicos griegos Hipócrates y Galeno los
hicieron un esfuerzo por adentrarse en la terapia en una forma racional en vez de r
tica. Paracelso, nacido en 1493, experimentó tanto en el laboratorio como en la cl
ca, y se puede considerar como el fundador de la quimioterapia.

Tres siglos después, mientras Liebig y sus estudiantes estaban sintetizando co
puestos biológicamente activos, se desarrollaron métodos para la medicina experim
tal en Francia por Bernard, Magendie y otros. Aunque la industria farmacéutica
Estados Unidos se había iniciado modestamente en 1786, los productos químicos org
nicos sintéticos, éter y cloroformo, no se emplearon para la anestesia hasta la déca
de 1840. Tres años después de la terminación de la Guerra Civil, se puso en marcha
Estados Unidos el primer proyecto integral para la fabricación de productos químic
industriales sintéticos.[2] El trabajo fundamental para la investigación farmacéuti

---

[1]El término "fármaco" como se emplea en este capítulo se refiere a artículos destinados al u
en diagnóstico, curación, alivio, tratamiento o prevención de enfermedades en seres hum
nos o animales; Oser (Ed.), *Remington's* Pharmaceutical Sciences, vol. 16, 1980, de aquí
adelante citado como RPS XVI.

[2]Albany Aniline Chemical Co. Para este y otros hechos históricos, véase Tainter and Marcel
The Rise of Synthetic Drugs in the American Pharmaceutical Industry, *N. Y. Acad. Med.* 3
387-405 (1959).

moderna empezó en 1881 con el establecimiento de una división científica de Eli Lilly & Co. La escasez de medicamentos importantes, como sedantes y novocaína, provocada por la entrada de Estados Unidos en la Primera Guerra Mundial, aceleró la expansión de la industria farmacéutica en un esfuerzo con buen éxito para la producción de productos químicos sintéticos necesarios.

Los desarrollos de la insulina, los extractos de hígado y los barbitúricos fueron fundamentales para la siguiente década. Las sulfas y vitaminas se agregaron a muchas líneas de productos durante la década de 1930. Las demandas de la guerra dieron lugar al plasma sanguíneo, nuevos antimaláricos y el gran desarrollo de las penicilinas. El espectacular surgimiento de nuevos productos, que incluyó hormonas esteroides, tranquilizantes, vacunas y antibióticos de mediano y amplio espectro, vino después de la Segunda Guerra Mundial. Durante el decenio de 1970 tuvo lugar el emocionante desarrollo del empalme de genes para producir nuevas formas de materia viviente.

USOS Y ECONOMÍA. La primera ley que en Estados Unidos reglamentó el empleo de los medicamentos fue la Food and Drug Act de 1906, pero no requería pruebas previas de los nuevos medicamentos. En 1937, el empleo de etilenglicol como vehículo de las sulfanilamidas causó más de 100 muertes y condujo a la enmienda de 1938 del acta FD&C. Esta enmienda exigió pruebas de seguridad para cualquier medicamento nuevo antes de ponerlo en el mercado. La llegada de antibióticos condujo a la enmienda de 1941, que requirió certificación de seguridad para cada lote de antibióticos. La enmienda de 1951 dividió los medicamentos en dos categorías: (1) los que requieren receta del facultativo y (2) los que no la requieren. Los primeros incluyen medicamentos que se estima no son seguros si se usan indiscriminadamente.

Se han aprobado otras enmiendas que restrigen aún más la introducción de nuevos fármacos y reglamentan el uso de productos alucinantes y narcóticos. Estas leyes hacen que la introducción de un medicamento que pueda causar efectos nocivos a hombres o animales sea extremadamente improbable. Sin embargo, esta seguridad tiene algunas consecuencias indeseables ya que ahora se necesitan más de siete años para desarrollar y probar a fondo un nuevo producto; procedimiento que cuesta un promedio de 8 a 10 millones de dólares. Para estar protegida contra la competencia, la compañía que desarrolla un nuevo medicamento debe solicitar una patente lo más pronto que le sea posible. Las patentes sólo tienen validez durante 17 años, y si se restan los 7 años que se necesitaron para probar el producto antes de poderlo vender, la compañía tiene solamente unos 10 años de protección para tratar de recuperar sus 8 millones o más. Esto ha limitado mucho el número de nuevos medicamentos que se introducen al mercado, y sólo aquellos con ventas potenciales grandes se pueden considerar factibles económicamente.[3] Cuatro de cada cinco nuevos medicamentos nunca exceden las ventas por 20 millones anuales, y una o dos demandas legales pueden terminar con el mejor de ellos. En 1980, la FDA aprobó 12 nuevos principios activos.

El volumen de principios activos medicinales en Estados Unidos ha aumentado de 65 000 t en 1964 hasta 110 000 t en 1980.[3a] Las ventas de ellos en 1964 fueron de 645 millones y en 1980 de 1 153 millones de dólares. Estos datos no incluyen productos terminados como tabletas, cápsulas, ampolletas y similares, que los fabricantes de productos farmacéuticos obtienen a partir de los principios activos, antibióticos y otros. Los antibióticos representaron el 22%; los gastrointestinales, 27%; estimulantes y depresores del sistema nervioso, 25% y vitaminas el 17% de las ventas en 1980.[4] Los embarques de productos en 1981 tuvieron un valor de 1 270 millones de dólares. En 1981 las ventas en E.U., de medicamentos que no requieren receta fueron de 5 300 millones de dólares.

La influencia benéfica de la industria farmacéutica en los animales destinados a la alimentación humana se desconoce con frecuencia. El control de enfermedades de animales mediante fármacos ha reducido las pérdidas en forma considerable. A principio de la década de 1950, los avicultores de Estados Unidos sufrieron pérdidas anuales de aves de alrededor del 30%. Actualmente, la pérdida normal debido a enfermedades es de alrededor del 1%. Además, el empleo de vitaminas, antibióticos y esteroides en alimentos para animales y aves ha incrementado en gran medida la cantidad de carne producida por unidad de alimento consumido.

La industria farmacéutica emplea 144 800 personas en 756 establecimientos. De estas compañías, 463 emplean menos de 20 personas. La industria de productos farmacéuticos de prescripción no está dominada por una sola firma, como se puede ver en la Tabla 40.2. Las cuatro compañías más grandes representan el 24% del total. En 1981 el mercado de fármacos en Estados Unidos se valuó en 770 millones de dólares, y esto constituyó casi el 21% del mercado mundial.

INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO. Los miembros de la PMA (Pharmaceutical Manufacturer's Association), integrada por 143 firmas que representan aproximadamente el 95% de los productos de prescripción que se venden en Estados Unidos, dieron a conocer gastos por más de 1890 millones de dólares para investigación y desarrollo en 1980, 24 veces la cantidad erogada en 1954 y 3 veces la de 1970. El apoyo gubernamental únicamente representó 6.9 millones de dólares. Los gastos de investigación son un factor primario en la determinación de una compañía en la porción futura de las ventas de la industria y reflejan el servicio que se proporciona a la población. La figura 40.1 muestra las erogaciones en investigación y desarrollo durante varios años.

CLASIFICACIÓN

Como casi todos los productos químicos, los farmacéuticos se pueden clasificar de acuerdo con el uso, por estructura química o por las reacciones químicas necesarias para fabricar el producto.

La tabla 40.1 proporciona la lista de fármacos de venta sobre el mostrador y la tabla 40.2 nos ofrece la lista de los 50 productos farmacéuticos más recetados. Estas tablas dan una lista general de muchos de los fármacos más útiles. Remington (RPS XVI) ayuda al presentar los fármacos más importantes clasificados por tipo terapéutico. Sin

[3] Burger, Behind the Decline in New Drugs, *Chem. Eng. News* **53** (38) 37 (1965); *Pharm. Mfr. Assoc.* newsletter **23** (31) 6 (1981).

[3a] t = 1000 kg.

[4] *Synthetic Organic Chemicals, 1980, Medicinal Chemicals,* U.S. International Trade Commission, 1981; *U.S. Industrial Outlook*, 1982, U.S. Department of Commerce.

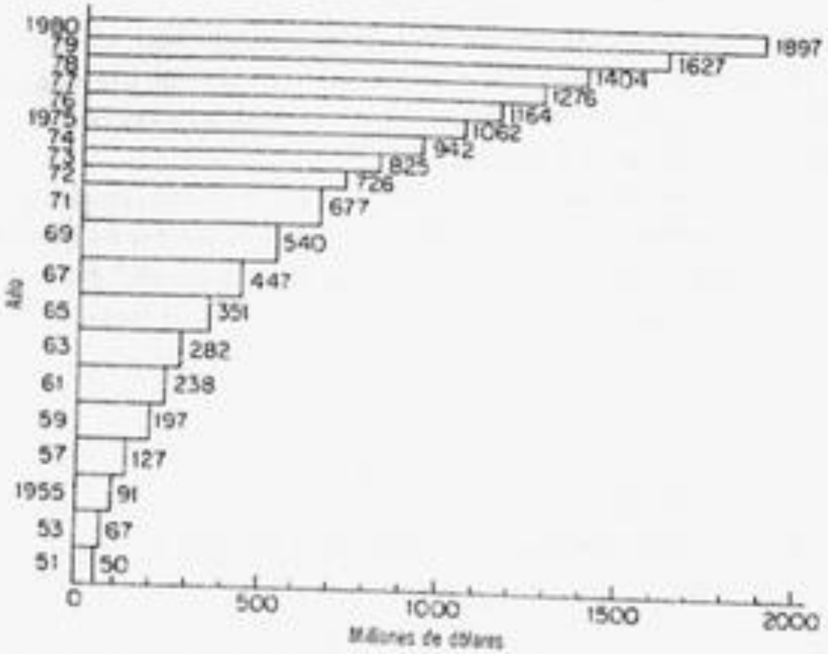


Fig. 40.1. Erogaciones en investigación y desarrollo de productos de patente. (*PMA Annual Survey, 1979-1980.*)

embargo, al presentar la fabricación de los productos individuales, una clasificación según la conversión química está en concordancia con lo que se presenta al respecto en el resto de este libro, y es la que se seguirá de aquí en adelante. La industria farmacéutica emplea mayor variedad y más pasos complejos en sus procesos de fabricación que casi cualquier otra parte de las industrias de proceso químico. La complejidad de la estructura química de muchos medicamentos probablemente se relaciona con la aún mayor complejidad de los padecimientos de hombres y animales. Debido a la complejidad de los procesos de fabricación, ha sido difícil seleccionar el más importante paso de conversión química bajo el cual clasificar la síntesis de un producto químico individual.

Tabla 40.1 Ventas al consumidor en Estados Unidos de productos farmacéuticos OTC, 1978

	Ventas, 10^6 dólares
Vitaminas	950
Remedios antigripales	1010
Laxantes	360
Analgésicos	
Internos	930
Externos	110
Anticonceptivos no esteroidales	130
Antisépticos externos	120
Antiácidos	460
Otros (quemaduras, soluciones para ojos y lentes de contacto, somníferos, etc.)	1090
Total	4930

Tabla 40.2 Los 50 fármacos más recetados en Estados Unidos durante 1981

Lugar 1981	Lugar 1976	Nombre comercial	Nombre genérico	Fabricante*	Clase terapéutica
1	1	Valium ‡	Diazepam	Roche	Ansiolítico
2	16	Inderal ‡	Propranolol·HCl	Ayerst	Antianginoso
3	3	Dyazide ‡	Triamtireno-hidroclorotiazida	S K B	Hipotensor
4	4	Tylenol/codeína	Fosfato de acetaminofén-codeína	McNeil	Antipirético
5	9	Lasix (oral) ‡	Furosemida	Hoechst-Roussel	Diurético
6	7	Motrin ‡	Ibuprofen	Upjohn	Antiartrítico
7	16	Lanoxin	Digoxina	B-W	Digitalizador
8	18	Ampicillin ‡	Ampicilina	No especificado	Antibiótico
9	—	Tagamet ‡	Cimetidina	S K B	Antiulceroso
10	61	Tetracycline †	Tetraciclina	No especificado	Antibiótico
11	22	Penicillin VK	Penicilina V potásica	No especificado	Antibiótico
12	35	Dalmane ‡	Fluoroazepam·HCl	Roche	Sedante
13	n.d.§	Dimetapp ‡	Maleato de bromofeniramina, fenilefrina·HCl	Robins	Descongestionante
14	2	Aldomet ‡	Metildopa	M S D	Hipotensor
15	6	Keflex ‡	Cefalexina	Dista	Antibiótico
16	n.d.	Amoxicillin ‡	Amoxicilina	No especificado	Antibiótico
17	8	Hydrochlorothiazide	Hidroclorotiazida	No especificado	Diurético
18	15	Actifed	Triprolideno·HCl seudoefedrina	B-W	Descongestionante
19	83	E.E.S. ‡	Eritromicina	Abbot	Antibiótico
20	—	Darvocet-N100 ‡*	Napsilato de propoxifeno	Lilly	Analgésico
21	32	Erythromycin	Eritromicina	No especificado	Antibiótico
22	—	Hydrodiuril ‡	Hidroclorotiazida	M S D	Diurético
23	—	Slow-K ‡	Cloruro de potasio	Ciba	Electrólito
24	17	Premarin ‡	Estrógenos conjugados	Ayerst	Hormona estrogénica
25	11	Indocin ‡	Indometacina	M S D	Antiartrítico
26	23	Isordil ‡	Isosorbide	Ives	Antianginoso
27	25	Hygroton	Clortalidona	USV	Hipotensor
28	n.d.	V-cillin ‡	Penicilina	Lilly	Antibiótico
29	n.d.	Emperin-codeine	Fosfato de aspirina-codeína	B-W	Antipirético analgésico
30	—	Synthroid	Levotiroxina	Flint	Sustituto tiroideo
31	—	Clinoril ‡	Sulindac	M S D	Antiartrítico
32	84	Donnatal ‡	Fenobarbital	Robins	Antiespasmódico
33	40	Prednisone	Prednisona	No especificado	Esteroide suprarrenocortical
34	54	Dialantin sodium ‡	Fenitoína sódica	Parke Davis	Anticonvulsivo
35	24	Diabinese ‡	Cloropropamida	Pfizer	Hipoglucemiante
36	19	Benadryl	Difenhidramina	Pfizer	Antihistamínico
37	45	Tranxene ‡	Clorazepato dipotásico	Abbott	Ansiolítico
38	20	Amoxil ‡	Trihidrato de amoxicilina	Beecham	Antibiótico
39	84	Phenobarbital ‡	Fenobarbital	No especificado	Sedante
40	—	Lopressor ‡	Tartrato de metoprolol	Geigy	Hipotensor
41	71	Naprosin ‡	Naproxen	Syntex	Analgésico
42	5	Elavil	Amitriptilina·HCl	M S D	Antidepresivo
43	48	Aldoril ‡	Metildopa-hidroclorotiazida	M S D	Hipotensor
44	15	Librium ‡	Clordiacepóxido	Roche	Ansiolítico

Tabla 40.2 Los 50 fármacos más recetados en Estados Unidos durante 1981 (*continuación*)

Lugar 1981	Lugar 1976	Nombre comercial	Nombre genérico	Fabricante*	Clase terapéutica
45	—	Drixoral ‡	Maleato de dexbromofeniramina-sulfato de seudoefedrina	Schering	Antihistamínico
46	50	Fiorinal †	Butalbitol aspirina	Sandoz	Analgésico
47	57	Thyroid	Tiroides	No especificado	Hormona
48		Ativan ‡	Lorazepam	Wyeth	Ansiolítico
49	47	Antivert	Meclicina-HCl	Roerig	Antihistamínico
50	66	Mycolog	Acetamida de triamcinolona-gramicidina, sulfato de neomicina, nistatina.	Squibb	Corticosteroide

* S K B. Smith Kline Beckman; B W. Burroughs Wellcome; M S D. Merck, Sharpe and Dohme.
† Dentro de los primeros 50 desde 1966.
‡ No se encontraba entre los primeros 50 en 1965.
n.d.§ – No disponible
FUENTE: *Pharmacy Times* April 1982

En la industria farmacéutica se da más importancia a la pureza de los productos que en la mayor parte de las otras industrias químicas, excepto en algunos casos, como la industria nuclear (Cap. 21). Otra característica de la industria farmacéutica es la utilización de los procesos vitales como un paso en la fabricación de algunos productos que van teniendo creciente importancia en esta área: antibióticos, biológicos, hormonas, vitaminas y productos de fermentación. Muchos de los fármacos se clasifican y se presentan en la parte que se refiere a los procesos de fermentación en este capítulo, pero el tratamiento general de fermentación se encuentra en el capítulo 31. En los primeros tiempos, gran parte de los productos empleados como medicamentos eran productos naturales, casi siempre derivados de plantas. Se reconoció que dichos productos debían ser puros y, en las primeras décadas de la industria farmacéutica moderna, se trabajó mucho en la separación y purificación de productos individuales extraídos de plantas o animales. Los métodos extractivos se han mejorado mediante el empleo de equipo como el contactor Podbelniak (Fig. 40.6), que permite la realización de una extracción a contracorriente en forma eficiente y rápida. Esto es esencial para materiales como la penicilina que son sensibles al tiempo, temperatura y acidez. Algunos disolventes especializados como el amoniaco líquido, varios alcoholes, ésteres e hidrocarburos, también son importantes. Las resinas de intercambio iónico facilitan la extracción y purificación de productos individuales como antibióticos y alcaloides. Los envases estériles y especializados son necesarios para muchos farmacéuticos.

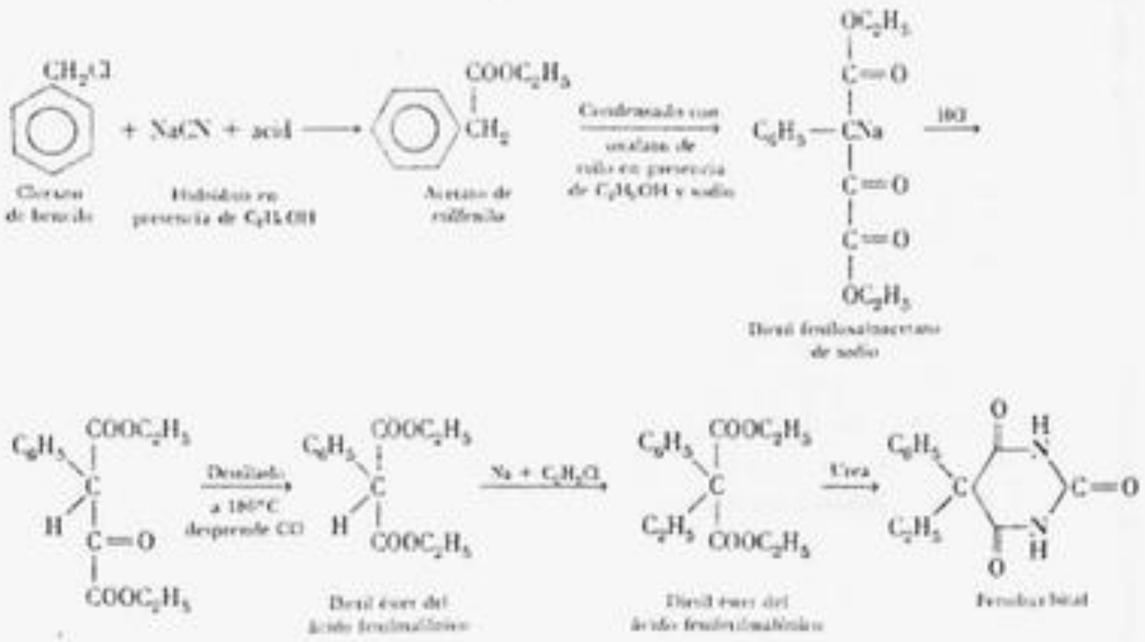
La U.S. Pharmacopeial Convention fija las normas de pureza de muchos medicamentos. Algunos otros medicamentos que no están tan rígidamente estandarizados se listan en el National Formulary. Muchos fármacos nuevos no aparecen en ninguna de las dos listas.

Como resultado de la gran cantidad de investigación realizada por las empresas farmacéuticas, muchos de los antiguos medicamentos obtenidos por extracción de productos naturales han sido reemplazados con productos químicos sintéticos puros que pueden o no ser idénticos a los productos de origen natural. Aún prevalecen ciertas drogas, como la morfina, la codeína y la reserpina, extraídas de plantas, para las cuales hay demanda continua por parte de los médicos y respecto a las cuales no se ha aceptado plenamente una contraparte sintética.

Se presentan productos farmacéuticos típicos entre los miles fabricados por la industria y empleados por los médicos, y se seleccionaron para incluirlos en este capítulo por su importancia, volumen de producción o procesos significativos.[5] Están ordenados bajo su proceso de conversión química más importante o bajo fermentación.

ALQUILACIÓN

FENOBARBITAL.[6] El fenobarbital, ácido 5-etil-5-fenilbarbitúrico, tiene empleo específico contra la epilepsia. Como los otros derivados del ácido barbitúrico, se obtiene del éster dietil feniletilmalónico, que se condensa con urea para formar el producto.

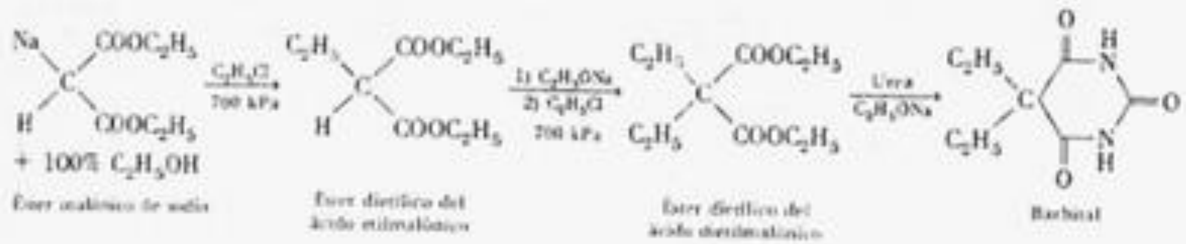


BARBITAL. El barbital, ácido dietilbarbitúrico, es el más antiguo de los barbitúricos de acción prolongada y se deriva del dietilmalonato.[7]

[5]RPS XVI ofrece las mejores descripciones cortas completas de miles de productos farmacéuticos que actualmente se utilizan, con sus diferentes nombres, métodos de producción y propiedades clínicas. Se pueden encontrar más detalles en Burger, *Medicinal Chemistry*, 4th ed., 2 vols., Wiley, New York, 1979-1981.

[6]RPS XVI, pp. 998–1003; ECT, 3d ed., vol. 14, 1981, p. 803.

[7]RPS XVI, p. 1011.



HIDROCLORURO DE PROCAÍNA. Este anestésico local se vende desde hace tiempo con el nombre de novocaína. Se considera que es menos tóxico que la cocaína y además no presenta el peligro de formar hábito. Se emplea con frecuencia en conjunción con un vasoconstrictor como la epinefrina para asegurar una acción anestésica prolongada. Se obtiene alquil⁻ndo primero etil-eneclorhidrina con dietilamina, que se condensa con cloruro de *p*-nitrobenzoílo y reduciendo con estaño y ácido clorhídrico para obtener procaína.[8]

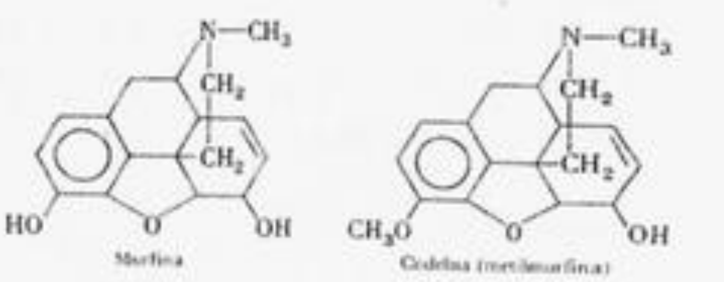
CODEÍNA Y FOSFATO DE CODEÍNA.[9] La codeína se puede aislar del opio, y durante muchos años el suministro por esta fuente era suficiente para satisfacer la demanda de esta droga sedante y analgésica. En la actualidad la demanda excede por mucho el abastecimiento con esta fuente, pero la morfina (también obtenida del opio, pero en cantidades mayores: 9 partes de morfina por 1 parte de codeína) se puede metilizar para producir codeína. Ésta es una alquilación difícil porque hay tres lugares en la molécula de morfina en las cuales se puede agregar un grupo metilo: hidroxilo alcohólico, hidroxilo fenólico y nitrógeno terciario. Para dirigir la alquilación al hidroxilo fenólico y reducir la alquilación del nitrógeno terciario, se emplea un agente de alquilación de nitrógeno cuaternario, hidróxido de feniltrimetilamonio. Esto produce rendimientos de 90 a 93% de codeína y alguna recuperación de morfina no alquilada. La alquilación se lleva a cabo con la morfina disuelta en alcohol absoluto en presencia de etilato de potasio. La dimetil anilina y los disolventes se recuperan y se vuelven a utilizar.

$$\text{morfina} + C_6H_5N(CH_3)_3OH + C_2H_5OK \xrightarrow[410\ kPa]{100°C} \text{codeína} + \underset{\text{Dimetilanilina}}{C_6H_5N(CH_3)_2} + C_2H_5OH + KCl$$

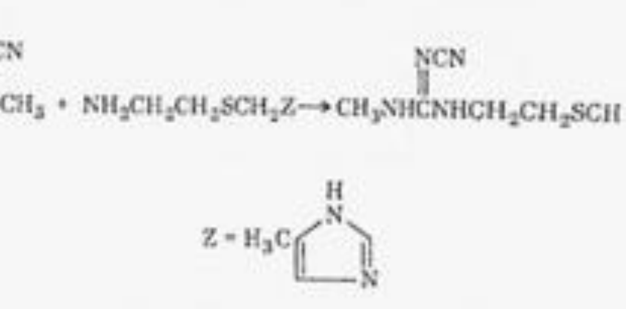
La base de esta reacción es la morfina, que se obtiene únicamente por aislamiento a partir de opio, el exudado seco de las incisiones de la cápsula inmadura de la amapola de opio, *Papaver somniferu.* Toda la codeína que hay en el opio se aísla. Véase Morfina en aislamiento. La relación entre morfina y codeína se puede observar en las fórmulas estructurales.

[8]RPS XVI, p. 996.

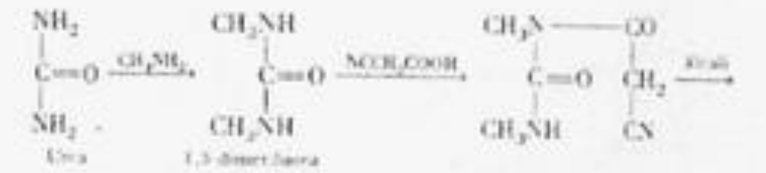
[9]RPS XVI, p. 1046; Groggins, *Unit Processes in Organic Synthesis*, 5th ed., McGraw-Hill, New York, 1958, p. 846.



CIMETIDINA. La cimetidina, una guanidina fuertemente sustitu Tagamet, y se emplea mucho como medicamento antiulceroso.[10] son de alrededor de 400 millones de dólares. Actúa bloqueando las mina en el estómago para que no ordenen al estómago que secrete ción es mediante la acción de una guanidina sustituida sobre un cor en presencia de cianuro de metilo.

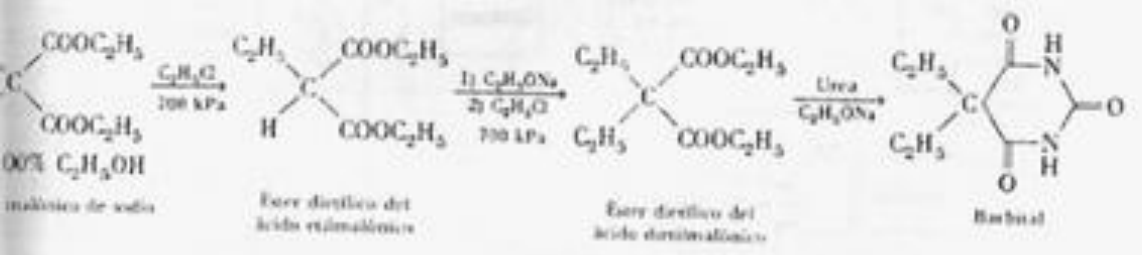


CAFEÍNA, TEOBROMINA NF Y TEOFILINA. La cafeína, la teobror son derivados de xantina clasificados como estimulantes de los nerv difieren mucho en sus propiedades. Se pueden extraer de cierto núm turales. La cafeína,[11] la más importante, se obtiene desde hace tiem de té y de la descafeinización del café (véase Cafeína en aislamiento cafeína es muy grande. Se producen más de 1.36×10^6 kg de cafeín fabricar sintéticamente mediante cierto número de procesos. Algu pleados industrialmente, por ejemplo, la metilación de teobrom síntesis total por metilación y otras reacciones basadas en urea. Un para la fabricación sintética de cafeína es:



[10]RPS XVI, p. 754; New Drugs Tackle Ulcer Victims Excess Acid, *Ch* (15) 24 (1982).

[11]RPS XVI, p. 1076.



ROCLORURO DE PROCAÍNA. Este anestésico local se vende desde hace tiempo el nombre de novocaína. Se considera que es menos tóxico que la cocaína y ade- no presenta el peligro de formar hábito. Se emplea con frecuencia en conjunción un vasoconstrictor como la epinefrina para asegurar una acción anestésica prolon- . Se obtiene alquil-ndo primero etil-eneclorhidrina con dietilamina, que se con- a con cloruro de p-nitrobenzoílo y reduciendo con estaño y ácido clorhídrico para ner procaína.[8]

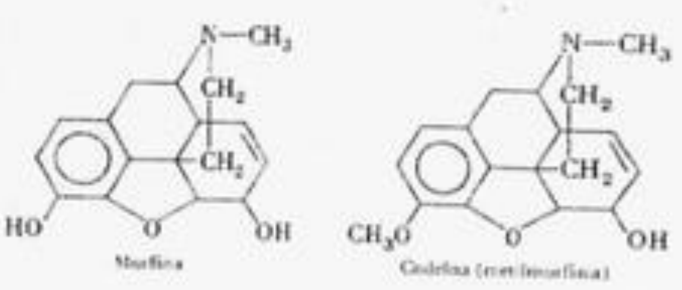
EÍNA Y FOSFATO DE CODEÍNA.[9] La codeína se puede aislar del opio, y durante hos años el suministro por esta fuente era suficiente para satisfacer la demanda de droga sedante y analgésica. En la actualidad la demanda excede por mucho el tecimiento con esta fuente, pero la morfina (también obtenida del opio, pero en dades mayores: 9 partes de morfina por 1 parte de codeína) se puede metilizar producir codeína. Ésta es una alquilación difícil porque hay tres lugares en la cula de morfina en las cuales se puede agregar un grupo metilo: hidroxilo alcohó- hidroxilo fenólico y nitrógeno terciario. Para dirigir la alquilación al hidroxilo fe- y reducir la alquilación del nitrógeno terciario, se emplea un agente de alquilación trógeno cuaternario, hidróxido de feniltrimetilamonio. Esto produce rendimien- 90 a 93% de codeína y alguna recuperación de morfina no alquilada. La alqui- se lleva a cabo con la morfina disuelta en alcohol absoluto en presencia de etila- potasio. La dimetil anilina y los disolventes se recuperan y se vuelven a utilizar.

$$\text{rfina} + C_6H_5N(CH_3)_3OH + C_2H_5OK \xrightarrow[410\ kPa]{130°C} \text{codeína} + \underset{\text{Dimetilanilina}}{C_6H_5N(CH_3)_2} + C_2H_5OH + KCl$$

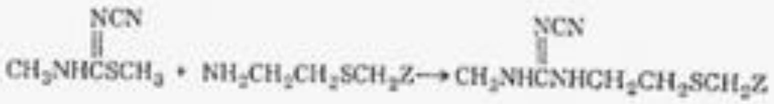
se de esta reacción es la morfina, que se obtiene únicamente por aislamiento a de opio, el exudado seco de las incisiones de la cápsula inmadura de la amapola o, *Papaver somniferu*. Toda la codeína que hay en el opio se aísla. Véase Morfi- aislamiento. La relación entre morfina y codeína se puede observar en las fórmu- ructurales.

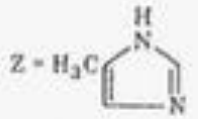
RPS XVI, p. 996.

RPS XVI, p. 1046; Groggins, *Unit Processes in Organic Synthesis*, 5th ed., McGraw-Hill, York, 1958, p. 846.

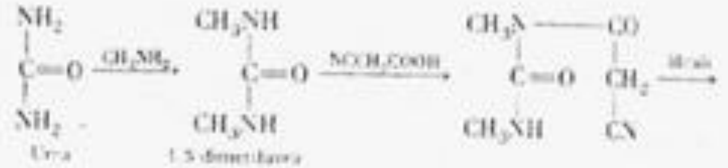


CIMETIDINA. La cimetidina, una guanidina fuertemente sustituida, se vende con Tagamet, y se emplea mucho como medicamento antiulceroso.[10] Las ventas anual son de alrededor de 400 millones de dólares. Actúa bloqueando las moléculas de hist. mina en el estómago para que no ordenen al estómago que secrete ácido. La prepar. ción es mediante la acción de una guanidina sustituida sobre un compuesto tioamínic en presencia de cianuro de metilo.



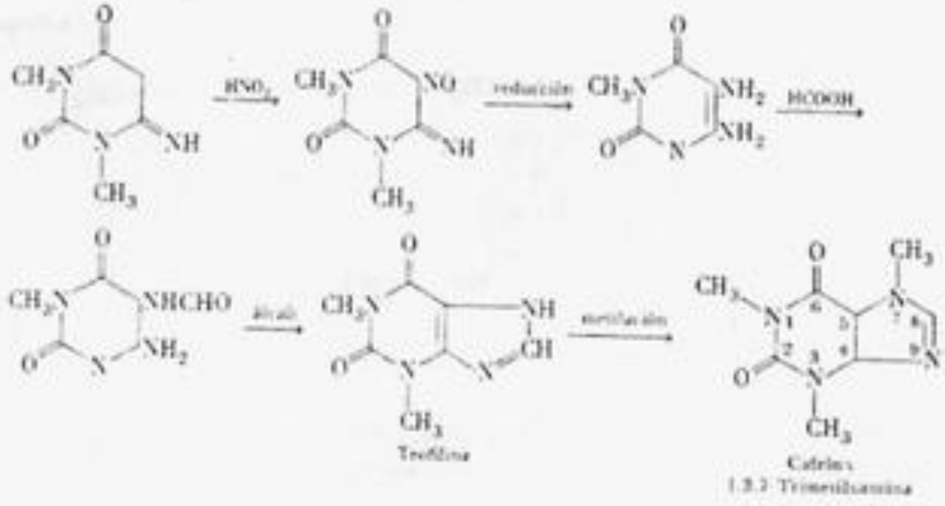


CAFEÍNA, TEOBROMINA NF Y TEOFILINA. La cafeína, la teobromina y la teofilin son derivados de xantina clasificados como estimulantes de los nervios centrales, pero difieren mucho en sus propiedades. Se pueden extraer de cierto número de fuentes na- turales. La cafeína,[11] la más importante, se obtiene desde hace tiempo de desperdicios de té y de la descafeinización del café (véase Cafeína en aislamiento). La demanda de cafeína es muy grande. Se producen más de 1.36×10^6 kg de cafeína al año. Se puede fabricar sintéticamente mediante cierto número de procesos. Algunos han sido em- pleados industrialmente, por ejemplo, la metilación de teobromina y también la síntesis total por metilación y otras reacciones basadas en urea. Una secuencia usual para la fabricación sintética de cafeína es:



[10]RPS XVI, p. 754; New Drugs Tackle Ulcer Victims Excess Acid, *Chem. Eng. News* 60 (15) 24 (1982).

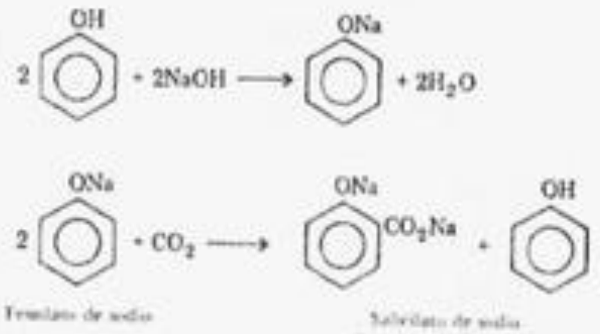
[11]RPS XVI, p. 1076.



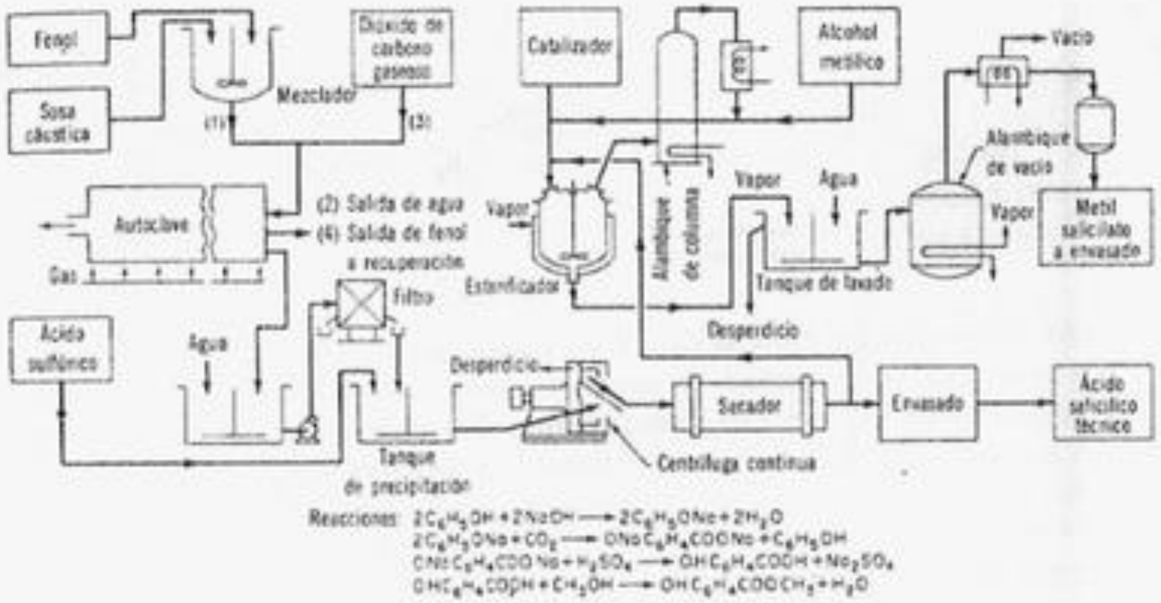
Una gran demanda de cafeína procede de la industria farmacéutica, pero también la emplea la industria refresquera para bebidas ligeramente estimulantes como Coca Cola, Pepsi Cola y otras bebidas a base de cola. Una botella de 600 ml de Coca Cola contiene sólo alrededor de la tercera parte de la cantidad de cafeína presente en una taza de café de 150 ml, y casi la misma cantidad que en una taza de té de 150 ml. Específicamente equivale a 33 mg de cafeína en una botella de 600 ml de Coca Cola, mientras que la taza de té de 150 ml contiene de 20 a 50 mg. Una taza de 150 ml de café tiene de 65 a 150 mg.

CARBOXILACIÓN Y ACETILACIÓN

ÁCIDO SALICÍLICO Y SUS DERIVADOS. El principal derivado del ácido salicílico que se emplea como fármaco es el éster metilacetílico, que se conoce como aspirina. Anualmente se producen más de 22×10^3 t del ácido y 19×10^3 t de aspirina. En 1981 el precio al menudeo era de 3.63 dólares por kilogramo. La fabricación del ácido salicílico sigue la carboxilación por la modificación Schmitt de la reacción de Kolbe, como se ve en la figura 40.2.[12]



[12]*Chem. Eng. News* **60** (24) 7 (1982); RPS XVI, p. 1056; Sittig, *Pharmaceutical Manufacturing Encyclopedia*, Noyes, Park Ridge, N.J., 1979.

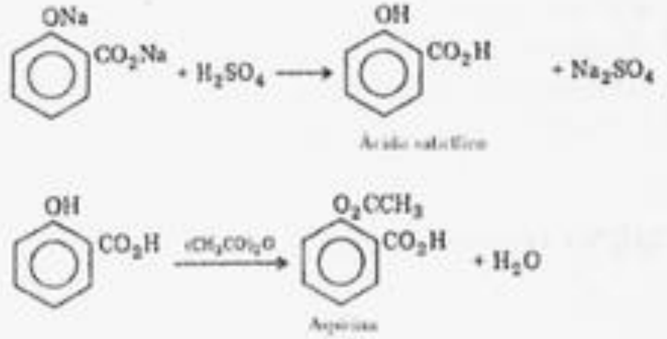


Para producir 1 t de ácido salicílico se requieren los siguientes materiales (en kilogramos):

Fenol	800	Zinc	10
Sosa cáustica	350	Sulfato de zinc	20
Dióxido de carbono	500	Carbón activado	20

Para la producción de 1800 kg de ácido salicílico por día se requieren 5000 kg de vapor, 3600 MJ de potencia y 53 horas-hombre.

Fig. 40.2. Diagrama de flujo para la obtención de ácido salicílico y metil salicilato.



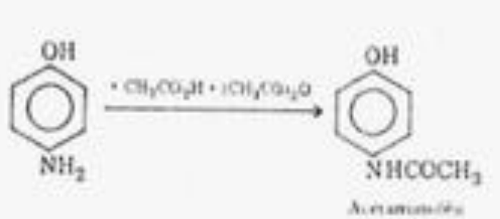
El fenolato de sodio se debe moler finamente y exponer a la acción del CO_2 bajo presión y calor. El equipo recomendado para este proceso es un molino de bolas giratorio calentado,[13] al que se introduce la solución de fenolato de sodio. Al girar en vacío y con calor (130°C), el fenolato de sodio se reduce a un polvo muy seco, y después se introduce CO_2 a presión (700 kPa) y temperatura (100°C) para formar, primero, fenil carbonato de sodio que se isomeriza hasta salicilato de sodio. Esto se puede disolver fuera del molino, y el ácido salicílico se decolora con carbón activado y se precipita con agregar ácido sulfúrico. El ácido salicílico se purifica por sublimación y se puede

[13]Para detalles del reactor de molino de bolas véase Groggins op. cit., p. 367.

esterificar con metanol y un poco de ácido sulfúrico para formar metil salicilato si se desea.

Para formar aspirina, el ácido salicílico refluye con anhídrido acético en tolueno de 88 a 92°C durante 20 h. La mezcla reaccionada se enfría en tanque de aluminio, y el ácido acetilsalicílico se precipita en forma de grandes cristales. Los cristales se separan por filtración o centrifugación, se lavan bien y se secan.

ACETAMINOFÉN.[14] El acetaminofén que se vende con el nombre de Tylenol, es un fármaco que se puede adquirir sin receta médica y se utiliza mucho como analgésico y antipirético. Combinado con codeína es uno de los cinco medicamentos de prescripción más vendidos, como se puede ver en la tabla 40.2. El acetaminofén se prepara tratando *p*-aminofenol con una mezcla de ácido acético glacial con anhídrido acético.



ACETOFENETIDINA (FENACETÍN). La acetofenetidina, un analgésico y antipirético, es el éter etílico de acetaminofén y se prepara de *p*-etoxianilina.

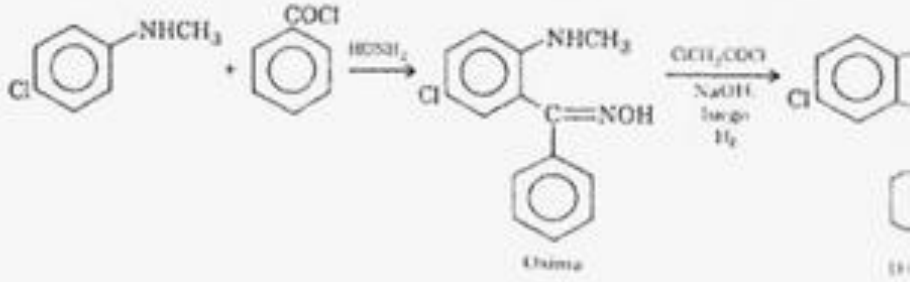
CONDENSACIÓN Y CICLIZACIÓN

La unión de varias moléculas por condensación o cierre de anillo para causar ciclización, con o sin desprendimiento de una molécula más pequeña, es un proceso muy importante que se emplea en la fabricación de un número considerable de productos farmacéuticos.

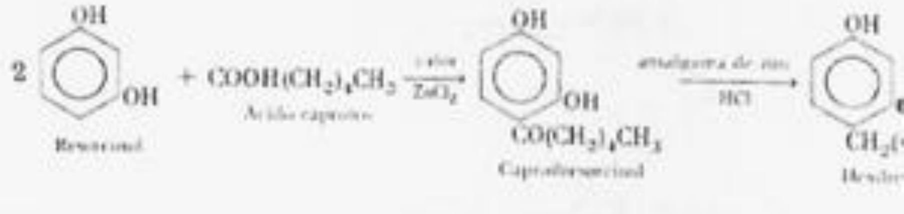
DIAZEPAM (VALIUM).[15] El diazepam es una benzodiazepina sustituida obtenida mediante una serie compleja de reacciones, una de las cuales es la ciclización. Este compuesto se introdujo entre 1955 y 1960 y hoy es el fármaco que más se receta en Estados Unidos. Es un fármaco antiansiolítico, llamado con frecuencia tranquilizante. Se prepara tratando *p*-clorometilanilina con cloruro de benzoílo e hidroxilamina para producir la oxima benzofenónica. La reacción de la oxima con cloruro cloroacetílico en presencia de hidróxido de sodio y con reducción subsecuente produce diazepam.

[14] Lednicer and Mitscher, *The Organic Chemistry of Drug Synthesis*, Wiley, New York, 1977.

[15] RPS XVI, p. 1007; ECT, 3d ed., vol. 13, 1981, p. 127.



HEXILRESORCINOL (1,3-DIHIDROXI-4-HEXILBENCENO). El hexil
marcadas propiedades germicidas y un coeficiente de fenol mayor a 5
tico sin olor que no mancha; se emplea en dilución de 1:1000. Se tra
antihelmínticos más eficientes contra la lombriz intestinal y similare
ción de hexilresorcinol[16] se calientan resorcinol y ácido caproico con u
sante, como cloruro de zinc, y se forma el derivado cetónico interme
puesto se purifica por destilación al vacío. Después de una reducción
de zinc y ácido clorhídrico (reducción de Clemmensen), se forma he
puro, que se puede purificar por destilación al vacío. El hexilresorcin
fueron una de las series de productos químicos relacionados que se est
tivamente para asegurar la relación entre composición química y po
Se encontró que esta acción aumenta hasta llegar al derivado hexíl
con el derivado octilo normal, probablemente por su baja solubilidad
es una gráfica del peso atómico de la cadena alquílica contra el coe
(relación de poder antibactericida medida contra el organismo *Eberth*
relación a la del fenol en las mismas condiciones). Simultáneamente,
en poder bactericida hasta el derivado hexílico, se encontró una caíd
toxicidad. Compárese la tabla 40.3 sobre actividad germicida.



FENOLFTALEÍNA.[17] La fenolftaleína es un catártico muy empleado
en medicinas de patente. Se fabrica añadiendo fenol fundido (10 par
ción fría de anhídrido ftálico (5 partes) en ácido sulfúrico concentrado
lentando la mezcla durante 10 a 12 h a 120°C. El producto caliente
se vierte sobre agua hirviente y se hierve con varios cambios sucesivos d
El condensado se disuelve luego en sosa cáustica diluida, tibia, y se pre
acético. Se puede purificar por cristalización de alcohol absoluto desp
miento con carbón activado y filtración.

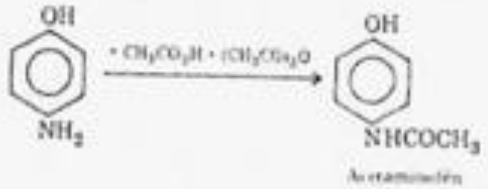
[16] Groggins, op. cit., p. 839, RPS XVI, p. 1181.

[17] RPS XVI, p. 743.

ificar con mesanol y un poco de ácido sulfúrico para formar metil salicilato si se a.

Para formar aspirina, el ácido salicílico refluye con anhídrido acético en tolueno 8 a 92°C durante 20 h. La mezcla reaccionada se enfría en tanque de aluminio, y ido acetilsalicílico se precipita en forma de grandes cristales. Los cristales se sepa- por filtración o centrifugación, se lavan bien y se secan.

TAMINOFÉN.[14] El acetaminofén que se vende con el nombre de Tylenol, es un aco que se puede adquirir sin receta médica y se utiliza mucho como analgésico y irético. Combinado con codeína es uno de los cinco medicamentos de prescrip- más vendidos, como se puede ver en la tabla 40.2. El acetaminofén se prepara ndo p-aminofenol con una mezcla de ácido acético glacial con anhídrido acético.



OFENETIDINA (FENACETÍN). La acetofenetidina, un analgésico y antipirético, éter etílico de acetaminofén y se prepara de p-etoxianilina.

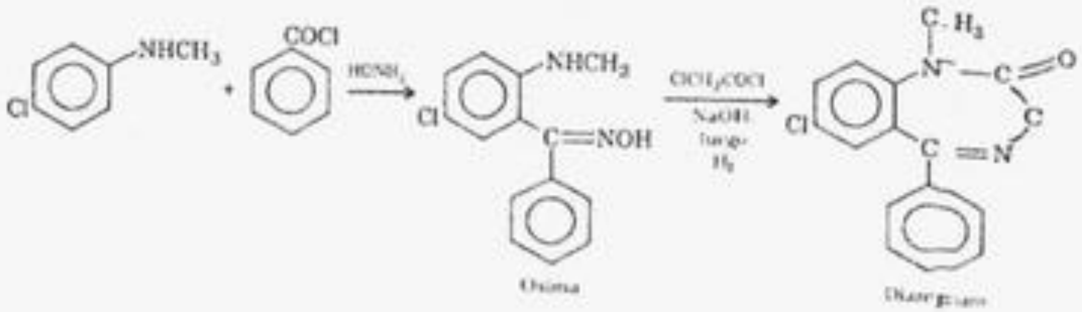
DENSACIÓN Y CICLIZACIÓN

ión de varias moléculas por condensación o cierre de anillo para causar cicliza- con o sin desprendimiento de una molécula más pequeña, es un proceso muy im- nte que se emplea en la fabricación de un número considerable de productos far- ticos.

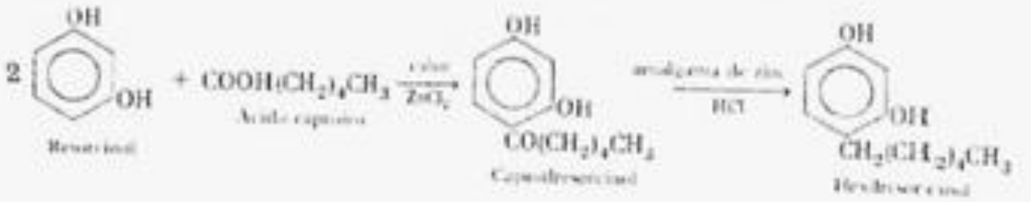
PAM (VALIUM).[15] El diazepam es una benzodiazepina sustituida obtenida me- una serie compleja de reacciones, una de las cuales es la ciclización. Este com- se introdujo entre 1955 y 1960 y hoy es el fármaco que más se receta en Estados s. Es un fármaco antiansiolítico, llamado con frecuencia tranquilizante. Se pre- tratando p-clorometilanilina con cloruro de benzoílo e hidroxilamina para pro- la oxima benzofenónica. La reacción de la oxima con cloruro cloroacetílico en cia de hidróxido de sodio y con reducción subsecuente produce diazepam.

[14]Lednicer and Mitscher, *The Organic Chemistry of Drug Synthesis*, Wiley, New York,

[15]RPS XVI, p. 1007; ECT, 3d ed., vol. 13, 1981, p. 127.



HEXILRESORCINOL (1,3-DIHIDROXI-4-HEXILBENCENO). El hexilresorcinol tiene marcadas propiedades germicidas y un coeficiente de fenol mayor a 50. Es un antiséptico sin olor que no mancha; se emplea en dilución de 1:1000. Se trata de uno de los antihelmínticos más eficientes contra la lombriz intestinal y similares. En la fabricación de hexilresorcinol[16] se calientan resorcinol y ácido caproico con un agente condensante, como cloruro de zinc, y se forma el derivado cetónico intermediario; este compuesto se purifica por destilación al vacío. Después de una reducción con amalgama de zinc y ácido clorhídrico (reducción de Clemmensen), se forma hexil resorcinol impuro, que se puede purificar por destilación al vacío. El hexilresorcinol y sus análogos fueron una de las series de productos químicos relacionados que se estudiaron exhaustivamente para asegurar la relación entre composición química y poder bactericida. Se encontró que esta acción aumenta hasta llegar al derivado hexílico y desaparece con el derivado octilo normal, probablemente por su baja solubilidad. La figura 40.3 es una gráfica del peso atómico de la cadena alquílica contra el coeficiente de fenol (relación de poder antibactericida medida contra el organismo *Eberthella typhosa* con relación a la del fenol en las mismas condiciones). Simultáneamente, con el aumento en poder bactericida hasta el derivado hexílico, se encontró una caída coincidente en toxicidad. Compárese la tabla 40.3 sobre actividad germicida.



FENOLFTALEÍNA.[17] La fenolftaleína es un catártico muy empleado, especialmente en medicinas de patente. Se fabrica añadiendo fenol fundido (10 partes) a una solución fría de anhídrido ftálico (5 partes) en ácido sulfúrico concentrado (4 partes) y calentando la mezcla durante 10 a 12 h a 120°C. El producto caliente de condensación se vierte sobre agua hirviente y se hierve con varios cambios sucesivos de agua caliente. El condensado se disuelve luego en sosa cáustica diluida, tibia, y se precipita con ácido acético. Se puede purificar por cristalización de alcohol absoluto después de un tratamiento con carbón activado y filtración.

[16]Groggins, op. cit., p. 839; RPS XVI, p. 1181

[17]RPS XVI, p. 743

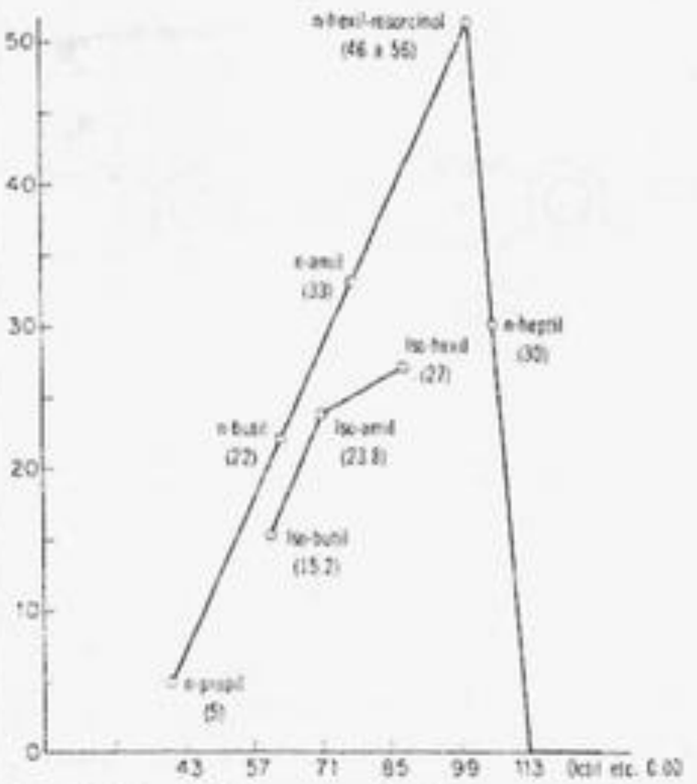


Fig. 40.3. Actividad bacteriana de alquilresorcinoles. La curva se obtiene graficando los coeficientes fenólicos (técnica de U.S. Hygienic Laboratory) como ordenadas contra la suma de los pesos atómicos en la cadenas alquílicas como abcisas. [*Dohm, Cox, and Miller, J. Am. Soc.*, **48** *1688 (1962)*; *Groggins, Unit Processes in Organic Synthesis, 5th ed., McGraw-Hill, New York 1958, p. 289.*

CITRATO DE PIPERACINA.[18] El citrato de piperacina se emplea como antihelmíntico en el tratamiento de heridas causadas por oxiuros y ascárides. También lo emplean veterinarios en el tratamiento contra varias lombrices que infectan animales domésticos y gallinas. La U.S. International Trade Commission informó de la producción en 1980 de 1.8×10^3 t y un valor de venta de alrededor de 6.5 millones de dólares. La piperacina se prepara por ciclización de dibromuro de etileno con amoniaco alcohólico a 100°C. El citrato se forma en solución acuosa y se separa por cristalización.

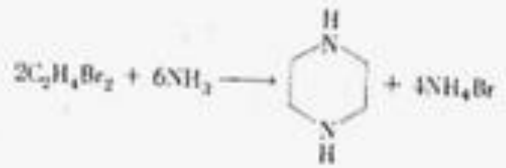
[18]RPS XVI, p. 1182.

Tabla 40.3 Actividad germicida de ciertos desinfectantes en presencia de materia orgánica

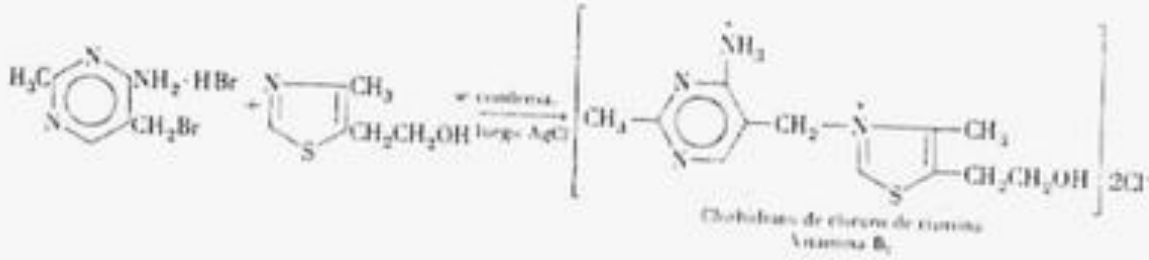
Desinfectante	*Eberthella typhosa*				*Staphyloccus aureus*			
	Sin adición de materia orgánica		Con 10% de sangre de caballo		Sin adición de materia orgánica		Con 10% de sangre de caballo	
	Dilución efectiva	Coeficiente de fenol	Dilución efectiva	Coeficiente de fenol	Dilución efectiva	Coeficiente de fenol	Dilución efectiva	Coeficiente de fenol
Fenol	1:90	1.0	1.80	0.9	1:60	1.0	1:50	0.8
Compuesto de cresol	1:180	2.0	1:90	1.0	1:90	1.5	1:50	0.8
Desinfectante cresílico (coeficiente de fenol declarado 5)[a]	1:500	5.5	1:150	1.6	1:250	4.1	1:70	1.1
Desinfectante cresílico reforzado (coeficiente de fenol declarado 5)[b]	1:500	5.5	1:150	1.6	1:250	4.1	1:70	1.1
Desinfectante ortofenilfenol 15% (saponáceo)	1:600	6.6	1:120	1.3	1:200	3.3	1:20	0.3
Desinfectante fenólico sintético (coeficiente de fenol declarado 10)[c]	1:950	10.5	1:150	1.5	1:300	5.0	1:35	0.5
Desinfectante 4-clorofenilfenol 8%[d]	1:500	5.5	1:80	0.9	1:700	11.6	1:12	0.2
Desinfectante de aceite de pino (coeficiente de fenol declarado 4)[e]	1:225	2.5	1:250	2.7	1:20	0.3	1:20	0.3
Desinfectante de cloro I[f]	1:130	1.4	0	0	1:110	1.8	0	0
Desinfectante de cloro II[g]	1:600	6.6	1:3	0.03	1:400	6.6	1:1	0.01
Desinfectante cuaternario de amonio I[h]	1:12 000	133	1:70	0.8	1:20 000	333	1:3500	58
Desinfectante cuaternario de amonio II[i]	1:27 000	300	1:3 000	33	1:10 000	166	1:4500	75

Naturaleza del desinfectante tabulado: [a]51% ácido cresílico solubilizado por jabón; [b]26% ácido cresílico, 9% orto-fenilfenol solubilizado por jabón; [c]10% orto-fenilfenol, 1% p-tert amilfenol solubilizado por jabón; [d]8% solubilizado por jabón; [e]76% de aceite de pino solubilizado por jabón; [f]0.48% promedio de cloro; [g]5.25% promedio de cloro; [h]bromuro de hidroxidorenildimetiletil amonio; [i] cloruro de benzalconio, acuoso.

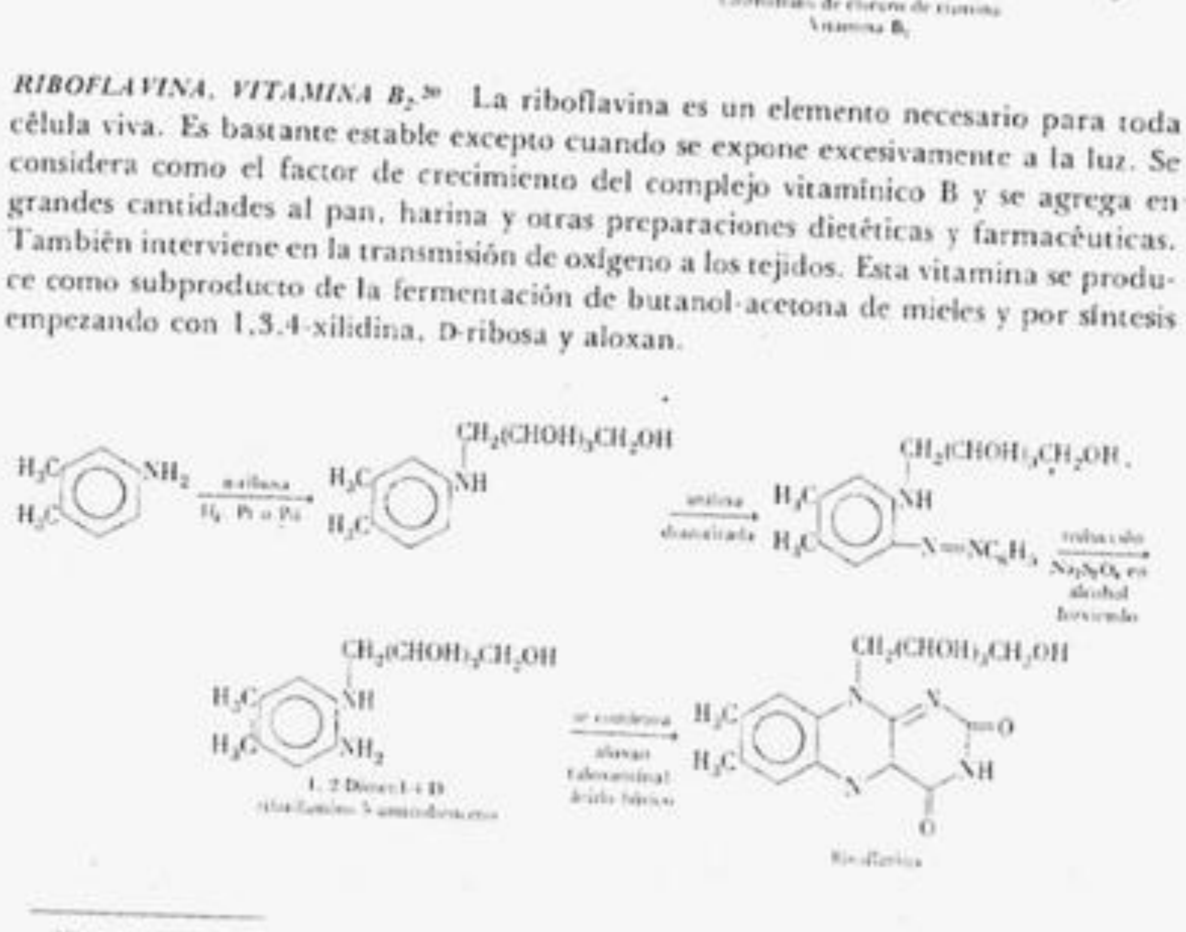
FUENTE: *Soap Sanit. Chem.*, February 1944, tiene más detalles y tablas más extensas.



HIDROCLORURO DE TIAMINA, VITAMINA B₁.[19] Esta vitamina antineurítica es esencial para el crecimiento del cuerpo y la prevención del beriberi. Aunque la tiamina se encuentra en muchos alimentos, casi todas las cantidades comercialmente disponibles se obtienen mediante la condensación de hidrobromuro de 6-amino-5-bromometil-2-metilpirimidina con 5-(hidroxietil)-4-metiltiasol, resultando hidrocloruro de cloruro de tiamina. El último paso es:



RIBOFLAVINA, VITAMINA B₂.[20] La riboflavina es un elemento necesario para toda célula viva. Es bastante estable excepto cuando se expone excesivamente a la luz. Se considera como el factor de crecimiento del complejo vitamínico B y se agrega en grandes cantidades al pan, harina y otras preparaciones dietéticas y farmacéuticas. También interviene en la transmisión de oxígeno a los tejidos. Esta vitamina se produce como subproducto de la fermentación de butanol-acetona de mieles y por síntesis empezando con 1,3,4-xilidina, D-ribosa y aloxan.



[19]RPS XVI, p. 968.

[20]RPS XVI, p. 961; *McGraw-Hill Encyclopedia of Science and Technology*, 5th ed., vol. 11, McGraw-Hill, New York, 1982, p. 652.

DESHIDRATACIÓN

ÉTER. Este éter se emplea como anestésico general y como disolve… do nitroso, anestésicos ambos, se fabrican mediante reacciones de … muy simple y ampliamente utilizado procedimiento de fabricación … deshidratación de alcohol (desnaturalizado con éter) con ácido sulf… anestesia se purifica y se empaca especialmente. Gran parte del é… subproducto de la manufactura de alcohol a partir de etileno (véa…

HALOGENACIÓN

La halogenación, generalmente clorinación, se emplea mucho com… la fabricación de varios productos intermedios, como cloruro de etilo… mólogos utilizados en la manufactura de productos farmacéuticos te… unos cuantos casos permanece el cloro en el producto final. Uno … es el cloroformo. El cloroformo se empleaba antes como anestésico, po… muy raro en Estados Unidos. Se utiliza como disolvente de alcaloides… químico-orgánicos, en análisis químico y como preservativo durante … medicamentos para evitar la descomposición por bacterias.

CLOROFORMO.[21] Aun cuando antes se empleaba alcohol y cal clor… ner cloroformo, ahora se fabrica con acetona e hipoclorito de calci… ción es más rápida y el rendimiento es alto.

$$\underset{\text{Acetona}}{2CH_3COCH_3} + \underset{\text{Hipoclorito de calcio}}{3Ca(OCl)_2} \rightarrow \underset{\text{Cloroformo}}{2CHCl_3} + \underset{\text{Acetato de calcio}}{Ca(C_2H_3O_2)_2} + 2Ca(\ldots$$

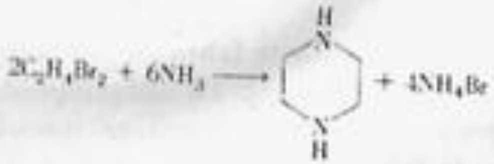
El cloroformo absolutamente puro se descompone con rápidez dura… miento, especialmente si se expone a la humedad y a la luz solar, dand… productos. Se requiere la presencia de un poco de alcohol para retar… posición (0.5 a 1%).

OXIDACIÓN[22]

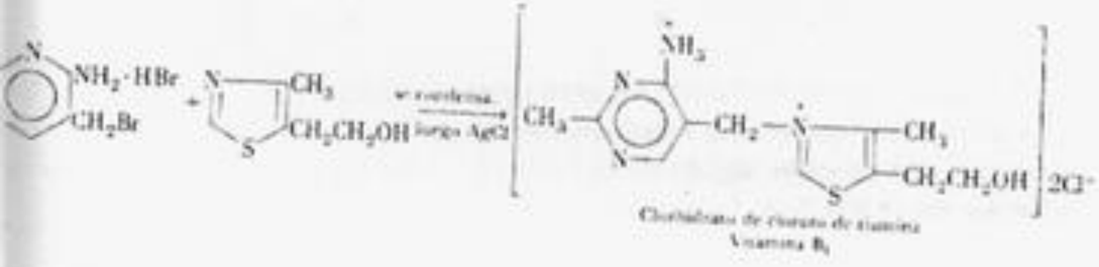
ISONIAZIDA. La isoniazida, hidrazida del ácido isonicotínico, es el m… lectivo de los agentes bacterioestáticos contra la tuberculosis.

[21]RPS XVI, p. 1259.

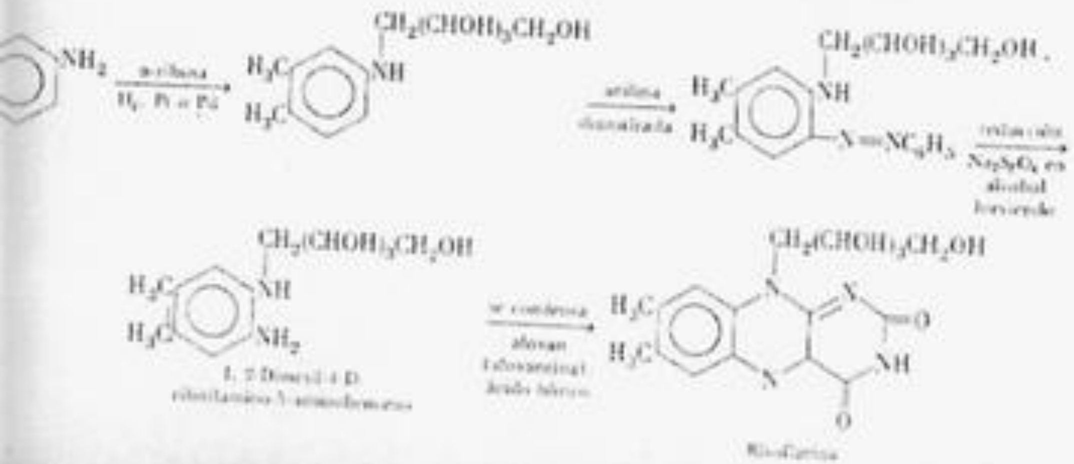
[22]Groggins, op. cit., pp. 486, 551.



ROCLORURO DE TIAMINA, VITAMINA B_1.[19] Esta vitamina antineurítica es esen- para el crecimiento del cuerpo y la prevención del beriberi. Aunque la tiamina se entra en muchos alimentos, casi todas las cantidades comercialmente disponibles tienen mediante la condensación de hidrobromuro de 6-amino-5-bromometil-2-me- rimidina con 5-(hidroxietil)-4-metiltiasol, resultando hidrocloruro de cloruro de ina. El último paso es:



FLAVINA, VITAMINA B_2.[20] La riboflavina es un elemento necesario para toda a viva. Es bastante estable excepto cuando se expone excesivamente a la luz. Se dera como el factor de crecimiento del complejo vitamínico B y se agrega en- les cantidades al pan, harina y otras preparaciones dietéticas y farmacéuticas. bién interviene en la transmisión de oxígeno a los tejidos. Esta vitamina se produ- mo subproducto de la fermentación de butanol-acetona de mieles y por síntesis zando con 1,3,4-xilidina, D-ribosa y aloxan.



RPS XVI, p. 968.

PS XVI, p. 961; *McGraw-Hill Encyclopedia of Science and Technology*, 5th ed., vol. IcGraw-Hill, New York, 1982, p. 652.

DESHIDRATACIÓN

ÉTER. Este éter se emplea como anestésico general y como disolvente. El éter y el ó do nitroso, anestésicos ambos, se fabrican mediante reacciones de deshidratación. muy simple y ampliamente utilizado procedimiento de fabricación del éter ha sido deshidratación de alcohol (desnaturalizado con éter) con ácido sulfúrico. El éter pa anestesia se purifica y se empaca especialmente. Gran parte del éter proviene cor subproducto de la manufactura de alcohol a partir de etileno (véase Cap. 38).

HALOGENACIÓN

La halogenación, generalmente clorinación, se emplea mucho como paso químico e la fabricación de varios productos intermedios, como cloruro de etilo o bromuro, y h mólogos utilizados en la manufactura de productos farmacéuticos terminados. Sólo e unos cuantos casos permanece el cloro en el producto final. Uno de estos product es el cloroformo. El cloroformo se empleaba antes como anestésico, pero ahora su uso e muy raro en Estados Unidos. Se utiliza como disolvente de alcaloides y otros producto químico-orgánicos, en análisis químico y como preservativo durante la percolación d medicamentos para evitar la descomposición por bacterias.

CLOROFORMO.[21] Aun cuando antes se empleaba alcohol y cal clorinada para obte- ner cloroformo, ahora se fabrica con acetona e hipoclorito de calcio porque la reac- ción es más rápida y el rendimiento es alto.

$$\underset{\text{Acetona}}{2CH_3COCH_3} + \underset{\text{Hipoclorito de calcio}}{3Ca(OCl)_2} \rightarrow \underset{\text{Cloroformo}}{2CHCl_3} + \underset{\text{Acetato de calcio}}{Ca(C_2H_3O_2)_2} + \underset{\text{Hidróxido de calcio}}{2Ca(OH)_2}$$

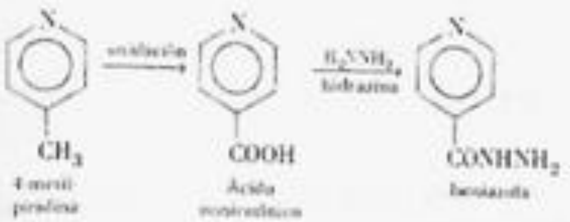
El cloroformo absolutamente puro se descompone con rápidez durante el almacena- miento, especialmente si se expone a la humedad y a la luz solar, dando fosgeno y otros productos. Se requiere la presencia de un poco de alcohol para retardar esta descom- posición (0.5 a 1%).

OXIDACIÓN[22]

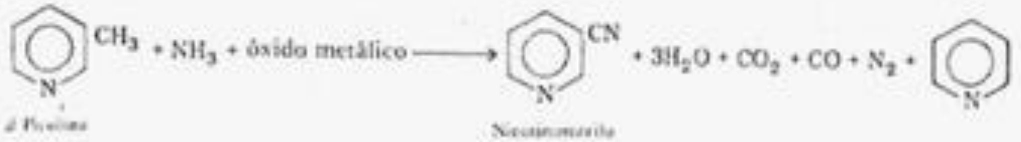
ISONIAZIDA. La isoniazida, hidrazida del ácido isonicotínico, es el más potente y se- lectivo de los agentes bacteriostáticos contra la tuberculosis.

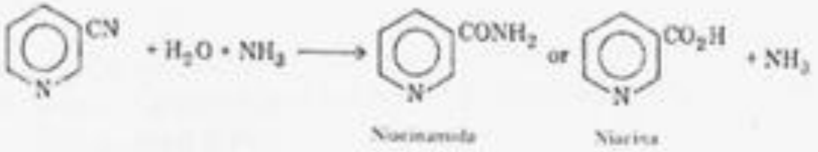
[21]RPS XVI, p. 1259.

[22]Groggins, op. cit., pp. 466-55



ÁCIDO NICOTÍNICO Y NICOTINAMIDA. El ácido nicotínico y la nicotinamida se conocen como niacina y niacinamida en la industria de alimentos. La niacina es la más estable de todas las vitaminas y esencial para los humanos y animales en relación con el crecimiento y la salud. En el cuerpo, la niacina se convierte en niacinamida, que es un componente esencial de las coenzimas I y II, que toman parte en la oxidación de carbohidratos. Con frecuencia se agrega a alimentos como la harina enriquecida. La niacina y la niacinamida son nutricionalmente equivalentes y compiten entre sí mismas. En el pasado, la metiletilpiridina se oxidaba con ácido nítrico para dar niacina, y se trataba β-picolina con aire y amoniaco para producir el nitrilo que luego se hidrolizaba para obtener niacinamida. Un nuevo proceso puede producir tanto niacina como niacinamida de la misma materia prima. β-picolina o 2-metil-5-etilpiridina por amonólisis oxidativa, una combinación de oxidación y aminación.[23]



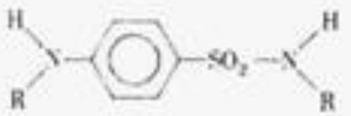


Tanto el ácido como la niacinamida se pueden aislar selectivamente de la hidrólisis variando el tiempo de hidrólisis y la concentración de nitrilo. La producción de niacina se favorece con mayor temperatura de hidrólisis.

[23]Paustian, Puzio, Stavropoulos, and Sze, A Lesson in Flow Sheet Design; Nicotinamide and Acid, *CHEMTECH* 11 (3) 174 (1981).

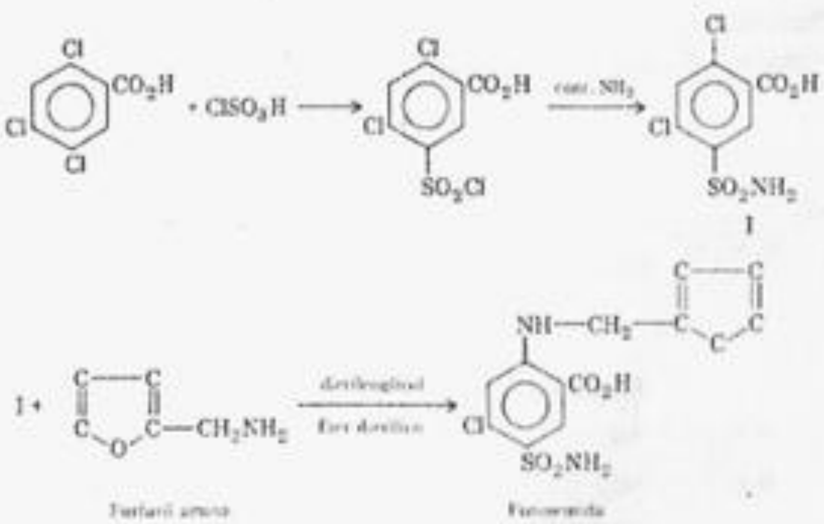
SULFONACIÓN[24]

Los medicamentos sobresalientes que se fabrican por sulfonación son sulfanilamida, sulfaguanidina, sulfadiazina y sulfatiazol. La sulfanilamida, el compuesto base original de esta clase, es un producdo químico interesante, conocido desde hace tiempo como producto intermedio en la fabricación de un colorante naranja, Prontosil, antes de que se descubrieran sus propiedades antibacteriales.[25] Se aseguraba en 1935 que la sulfanilamida (p-aminobencensulfonamida) era la parte activa antimicrobiana del colorante. Casi 3 300 sulfonamidas han sido sintetizadas, pero sólo unas cuantas han pasado las pruebas cuidadosas de la industria farmacéutica y las clínicas. La siguiente estructura caracteriza a todas las sulfonamidas terapéuticamente útiles.



Las sulfas se han reemplazado en gran parte por antibióticos porque las sulfas tienen un espectro antibacteriano relativamente estrecho, baja potencia comparativamente, y causan el desarrollo rápido de organismos resistentes y muchos efectos secundarios adversos en el hombre. Se emplean muchas veces como diuréticos.

FUROSEMIDA.[26] La furosemida, ácido 4-cloro-N-furfuril-sulfamoil antranílico, se prepara tratando ácido 2,4,5-triclorobenzoico con ácido clorosulfónico, y tratando después con amoniaco y furfuril amina. Es un diurético muy potente y fue la quinta medicina más recetada en 1981.



[24]Groggins, op. cit., pp. 303–389; Gilbert, *Sulfonation and Related Reactions*, Interscience, New York, 1965.

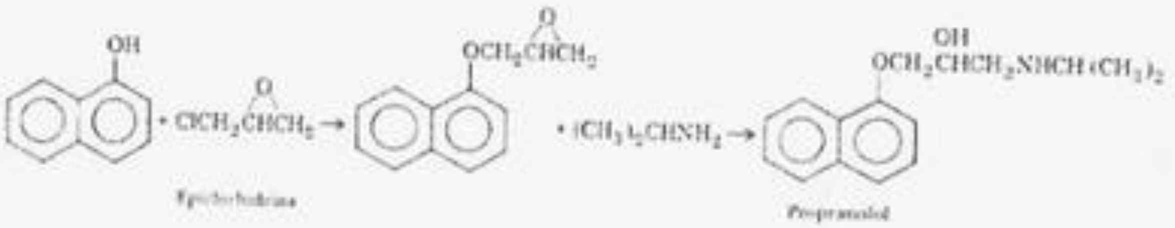
[25]RPS XVI, p. 1116.

[26]RPS XVI, p. 883; Sittig, op. cit., p. 295.

AMINACIÓN[27]

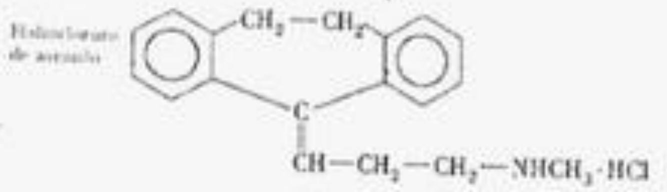
Muchos productos químicos que se utilizan como medicinas tienen uno o más grupos amínicos, que se pueden insertar en el compuesto con amoniaco o con una amina.

PROPRANOLOL-HCL.[28] Este compuesto, que se vende con el nombre comercial de Inderalisi, fue el segundo medicamento que se recetó más ampliamente en 1981. Se emplea como fármaco antianginal y como antidepresivo y se prepara con 1-naftol y epiclorhidrina. El tratamiento subsecuente con isopropil amina abre el anillo epoxi para dar propanolol. Tratando con HCl se obtiene el hidrocloruro.



CONVERSIONES QUÍMICAS COMPLEJAS

Muchos productos quimicofarmacéuticos se sujetan a repetidas, y a veces difíciles reacciones químicas para obtener el producto deseado. Como ejemplo de dichas conversiones tenemos el ácido ascórbico, cloramfenicol y Aventyl HCl.[29] El último, como antidepresivo, demuestra este desarrollo complejo. Se requieren 26 productos químicos diferentes para colocar los 43 átomos del fármaco en su patrón molecular preciso en un proceso de fabricación de seis pasos que empieza con anhídrido ftálico. Su fórmula es:



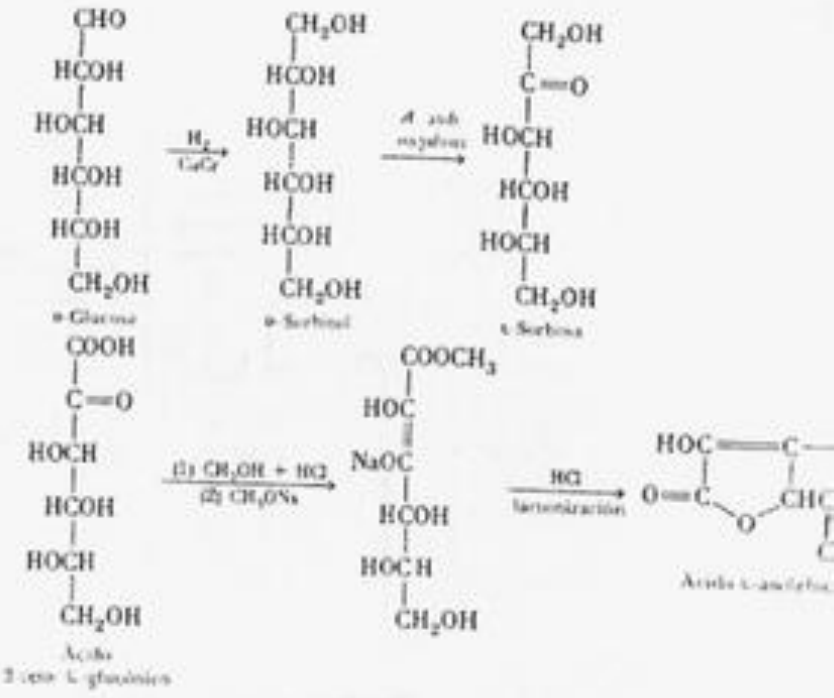
ÁCIDO ASCÓRBICO, VITAMINA C.[30] La vitamina C se conoce con frecuencia como vitamina antiescorbútica. También se necesita para curar heridas y huesos y es un factor de resistencia a infecciones. Gran parte de esta vitamina la suministran los alimentos, especialmente las frutas cítricas frescas, tomates y verduras. El ácido ascórbico en solución o en alimentos es inestable, pero en forma seca (polvo o table
el ácido ascórbico empleado comercialmente es sintético: se pro
en 1981. Se obtiene de glucosa mediante estas reacciones:

[27]Groggins, op. cit., pp. 388–483.

[28]RPS XVI, p. 845; Lednicer and Mitscher, op. cit., p. 117.

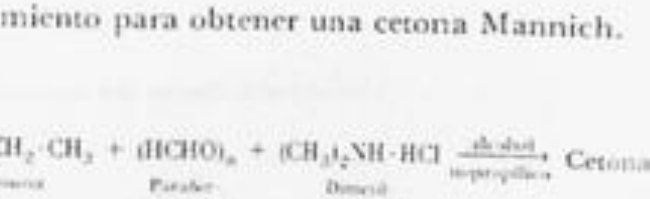
[29]Peters and Hennion, Synthesis of Nortriptyline, *J. Med. Chem.* 7 390 (1964).

[30]RPS XVI, p. 995; *McGraw-Hill Encyclopedia of Science and Technology*, 5th ed., vol. 1, McGraw-Hill, New York, 1982, p. 745.



DARVON. Darvon (Lilly), *d*-proxifeno HCl, es un analgésico oral
tipirético, sintético, similar farmacológicamente a la codeína. "E
igual, miligramo por miligramo, a la codeína en potencia analgés
presiones respiratorias y tiene poca o ninguna actividad antitusiv
que, sin ser narcótico puede sustituir a la codeína, y es útil en cualqu
da con dolor. Este analgésico no es análogo *químicamente* a la cod
Se descubrió y se sintetizó comercialmente en los laboratorios Lilly
con productos químicos relativamente sencillos, pero hay muchos
ción. Éstos se delinean en las siguientes *conversiones químicas*. El s
tra detalladamente en la figura 40.4.

Paso 1. Acoplamiento para obtener una cetona Mannich.



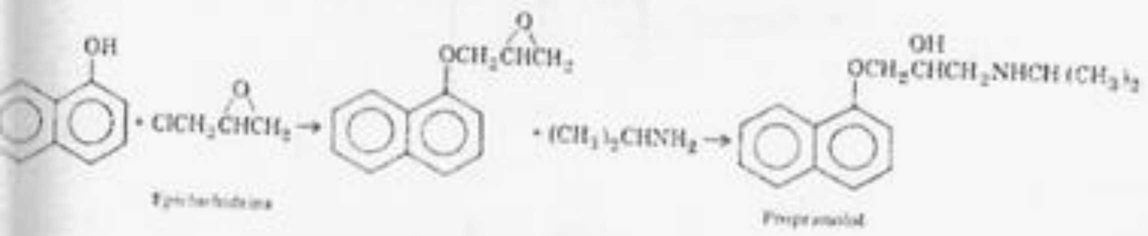
Paso 2. Acoplamiento de la cetona Mannich con cloruro de
do la técnica Grignard (y descomposición).

[31]RPS XVI, p. 1061; Lednicer and Mitscher, op. cit., p. 5...

MINACIÓN[27]

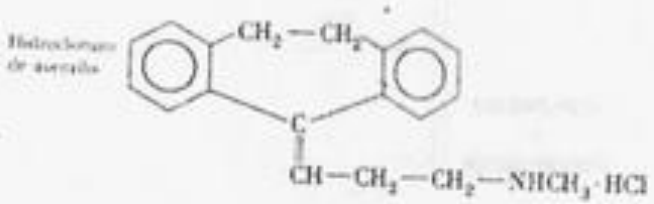
uchos productos químicos que se utilizan como medicinas tienen uno o más grupos nínicos, que se pueden insertar en el compuesto con amoniaco o con una amina.

ROPRANOLOL·HCL.[28] Este compuesto, que se vende con el nombre comercial de Inralisi, fue el segundo medicamento que se recetó más ampliamente en 1981. Se emplea mo fármaco antianginal y como antidepresivo y se prepara con 1-naftol y epiclorhiina. El tratamiento subsecuente con isopropil amina abre el anillo epoxi para dar opanolol. Tratando con HCl se obtiene el hidrocloruro.



ONVERSIONES QUÍMICAS COMPLEJAS

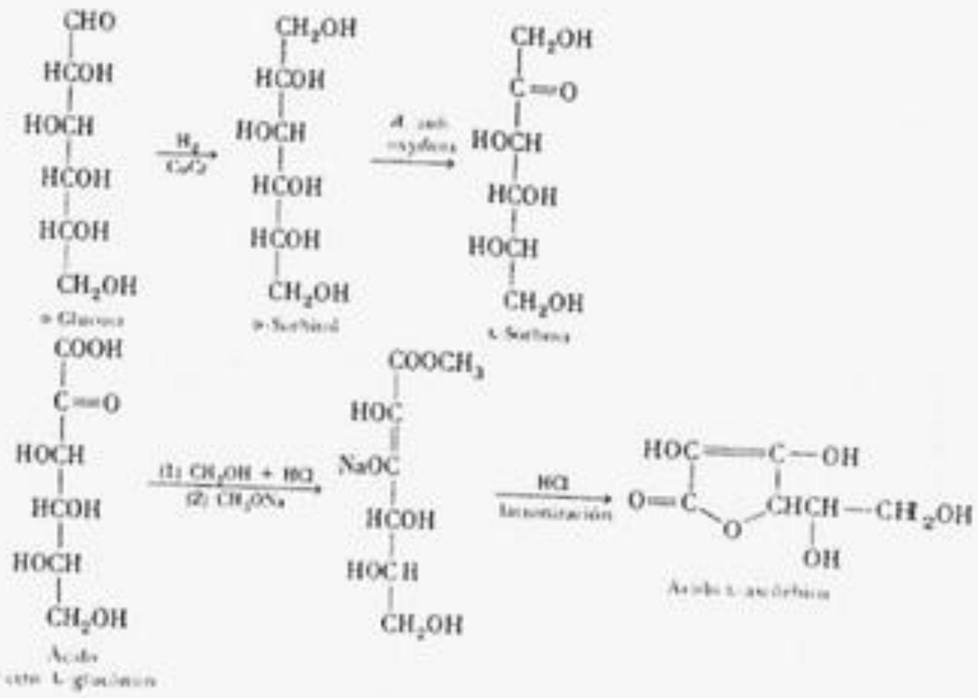
uchos productos químicofarmacéuticos se sujetan a repetidas, y a veces difíciles reacnes químicas para obtener el producto deseado. Como ejemplo de dichas conversiones emos el ácido ascórbico, cloramfenicol y Aventyl HCl.[29] El último, como antidepre-, demuestra este desarrollo complejo. Se requieren 26 productos químicos diferenpara colocar los 43 átomos del fármaco en su patrón molecular preciso en un proceso fabricación de seis pasos que empieza con anhídrido ftálico. Su fórmula es:



DO ASCÓRBICO, VITAMINA C.[30] La vitamina C se conoce con frecuencia como viina antiescorbútica. También se necesita para curar heridas y huesos y es un factor esistencia a infecciones. Gran parte de esta vitamina la suministran los alimentos, cialmente las frutas cítricas frescas, tomates y verduras. El ácido ascórbico en solu-

[27]Groggins, op. cit., pp. 388–485.
[28]RPS XVI, p. 845; Lednicer and Mitscher, op. cit., p. 117.
[29]Peters and Hennion, Synthesis of Nortriptyline, *J. Med. Chem.* 7 390 (1964).
[30]RPS XVI, p. 995; *McGraw-Hill Encyclopedia of Science and Technology*, 5th ed., vol. McGraw-Hill, New York, 1982, p. 745.

ción o en alimentos es inestable, pero en forma seca (polvo o tabletas) sí es estable. el ácido ascórbico empleado comercialmente es sintético: se produjeron 14.5 en 1981. Se obtiene de glucosa mediante estas reacciones:



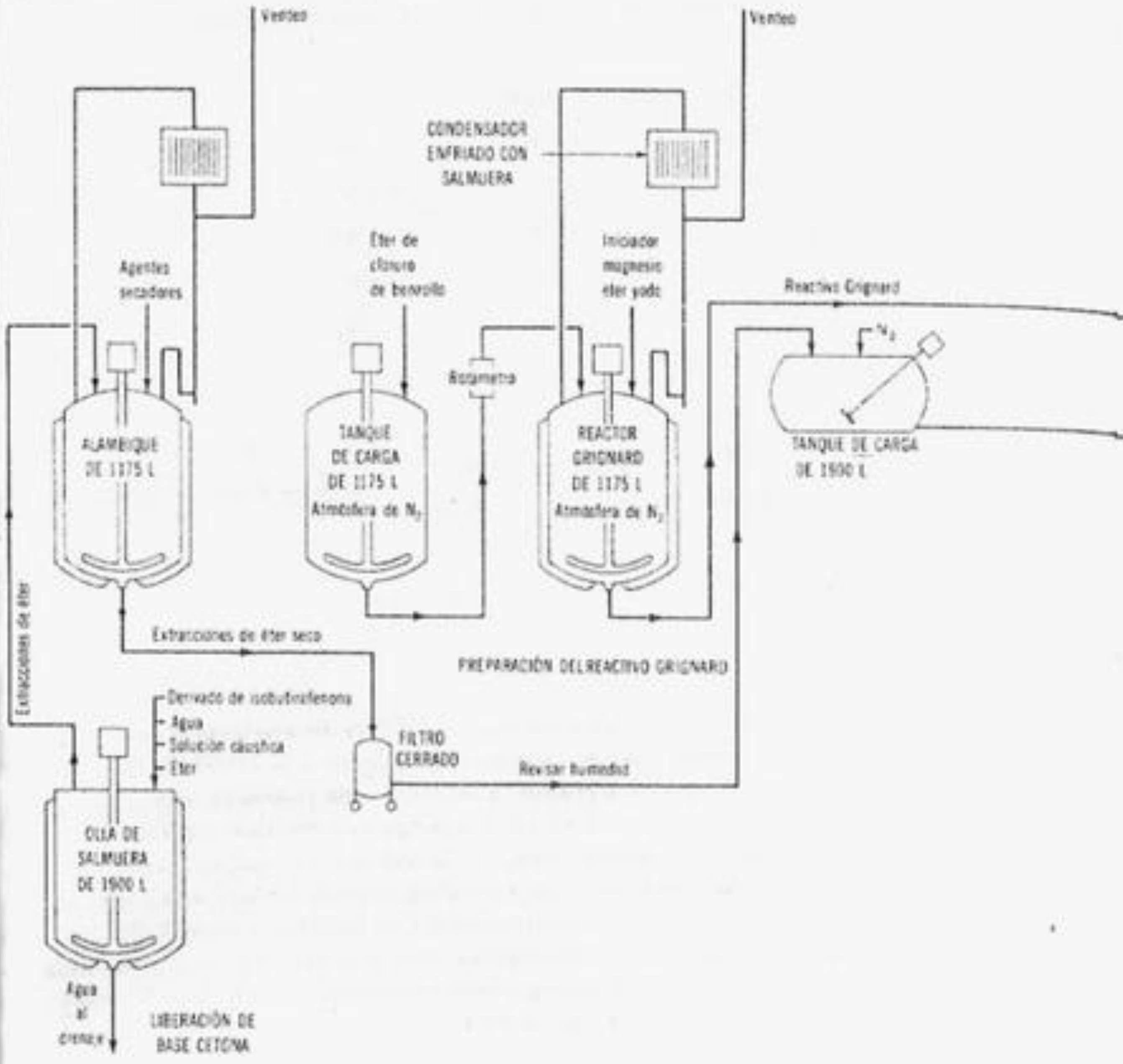
DARVON. Darvon (Lilly), *d*-proxifeno HCl, es un analgésico oralmente eficaz, no tipirético, sintético, similar farmacológicamente a la codeína. "Es aproximadame igual, miligramo por miligramo, a la codeína en potencia analgésica, no produce presiones respiratorias y tiene poca o ninguna actividad antitusiva."[31] Es el único que, sin ser narcótico puede sustituir a la codeína, y es útil en cualquier situación asoc da con dolor. Este analgésico no es análogo *químicamente* a la codeína o a la morfi Se descubrió y se sintetizó comercialmente en los laboratorios Lilly. Su síntesis empi con productos químicos relativamente sencillos, pero hay muchos pasos en su fabric ción. Éstos se delinean en las siguientes *conversiones químicas*. El segundo paso se il tra detalladamente en la figura 40.4.

Paso 1. Acoplamiento para obtener una cetona Mannich.

$$C_6H_5\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_2\cdot CH_3 + (HCHO)_x + (CH_3)_2NH\cdot HCl \longrightarrow \text{Cetona Mannich}$$

Paso 2. Acoplamiento de la cetona Mannich con cloruro de benzoílo, emplea do la técnica Grignard (y descomposición).

[31]RPS XVI, p. 1061; Lednicer and Mitscher, op. cit., p. 50.



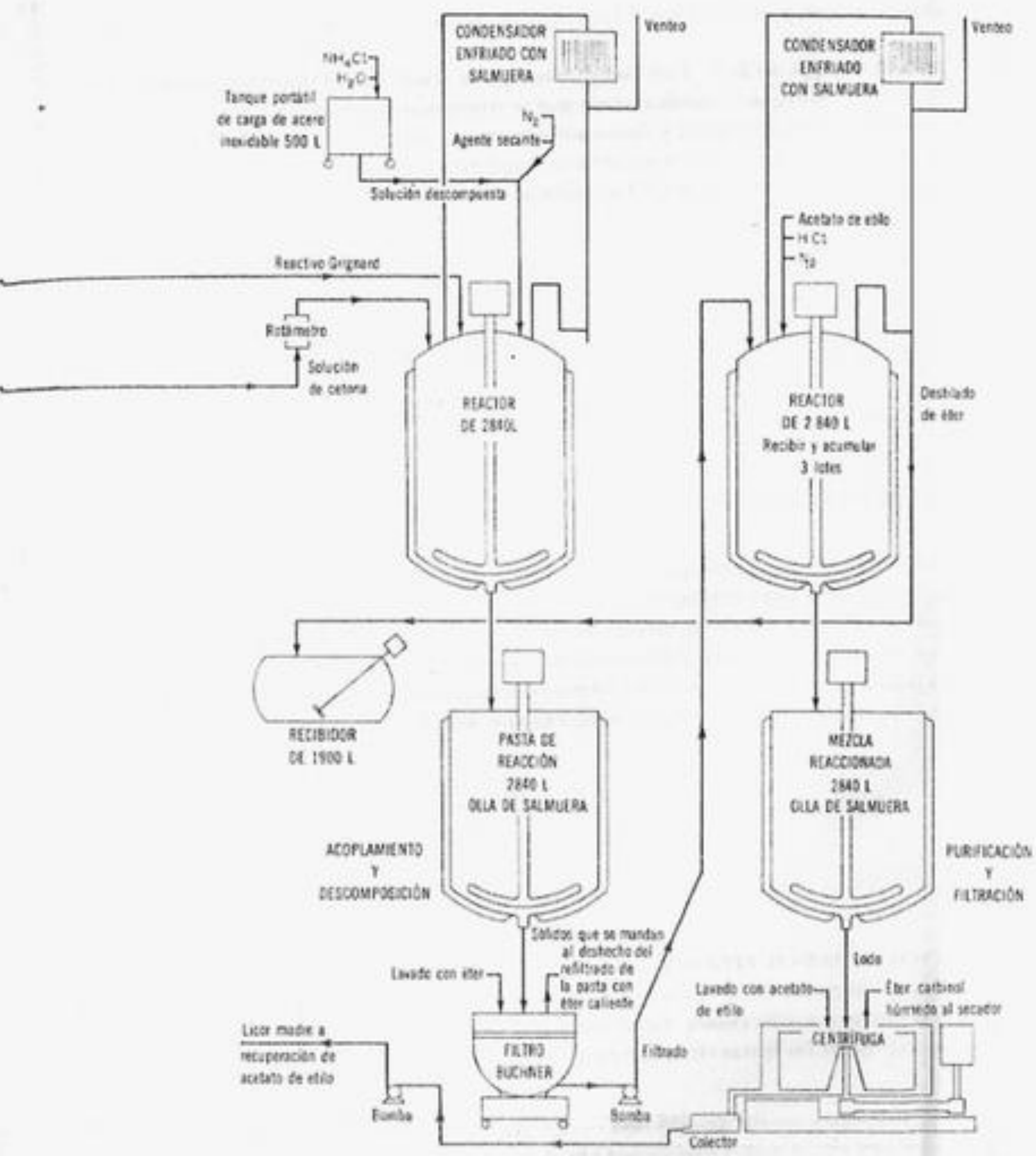
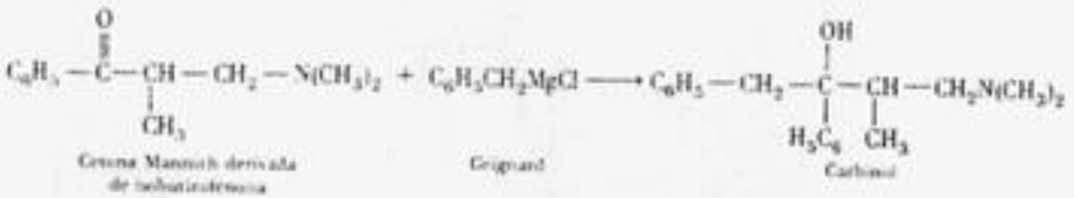


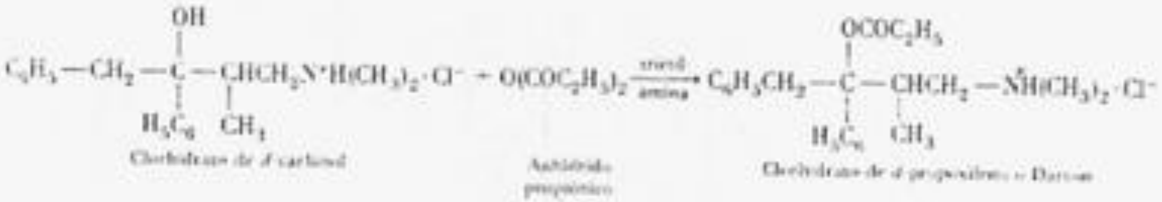
Fig. 40.4. Diagrama de flujo para la producción de Darvon, que muestra el equipo que se utiliza en el paso 2 descrito en el texto. (*Eli Lilly & Co.*)



Paso 3. Resolución de isómeros ópticos mediante el empleo de ácido *d*-camforsulfónico en acetona.

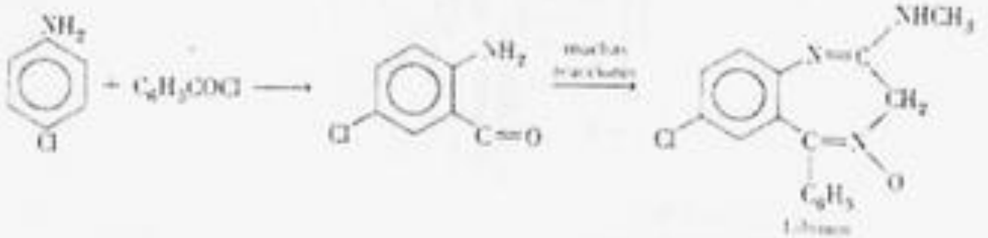
Paso 4. Desprendimiento del ácido *d*-camforsulfónico con hidróxido de amonio y conversión del isómero α-dextro deseado en el hidrocloruro. Con frecuencia, sólo uno de los posibles isómeros de un compuesto tiene valor terapéutico. En este caso, únicamente el isómero dextro tiene actividad analgésica.

Paso 5. Esterificación del isómero α-dextro con anhídrido propiónico.



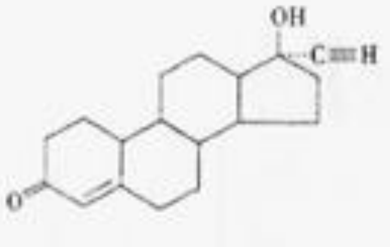
Paso 6. Aislamiento, filtración y secado.

LIBRIUM. El librium representó en 1976 el segundo lugar en volumen de ventas de un medicamento de prescripción. Vease la Tabla 40.1. El librium (hidrocloruro de clordiazepóxido) se fabrica mediante una serie compleja de conversiones químicas:

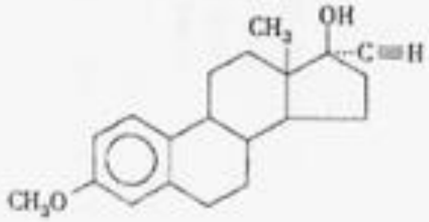


ANTICONCEPTIVOS. Los anticonceptivos orales se están tomando diariamente por millones de mujeres en Estados Unidos y el resto del mundo. Más de 30 productos diferentes se venden sólo en Estados Unidos, en dosis que puede ser una combinación de productos, una secuencia de productos o un solo producto.

Casi todos los elementos que integran los anticonceptivos orales se derivan de la fórmula general:



Por ejemplo, uno de los productos, Mestranol, tiene la fórmula:



RADIOISÓTOPOS EN MEDICINA[32]

Remington dedica el capítulo 29 a los usos y aplicaciones médicas de los radioisótopos.

FERMENTACIÓN Y PROCESOS VITALES PARA ANTIBIÓTICOS, BIOLÓGICOS, HORMONAS Y VITAMINAS

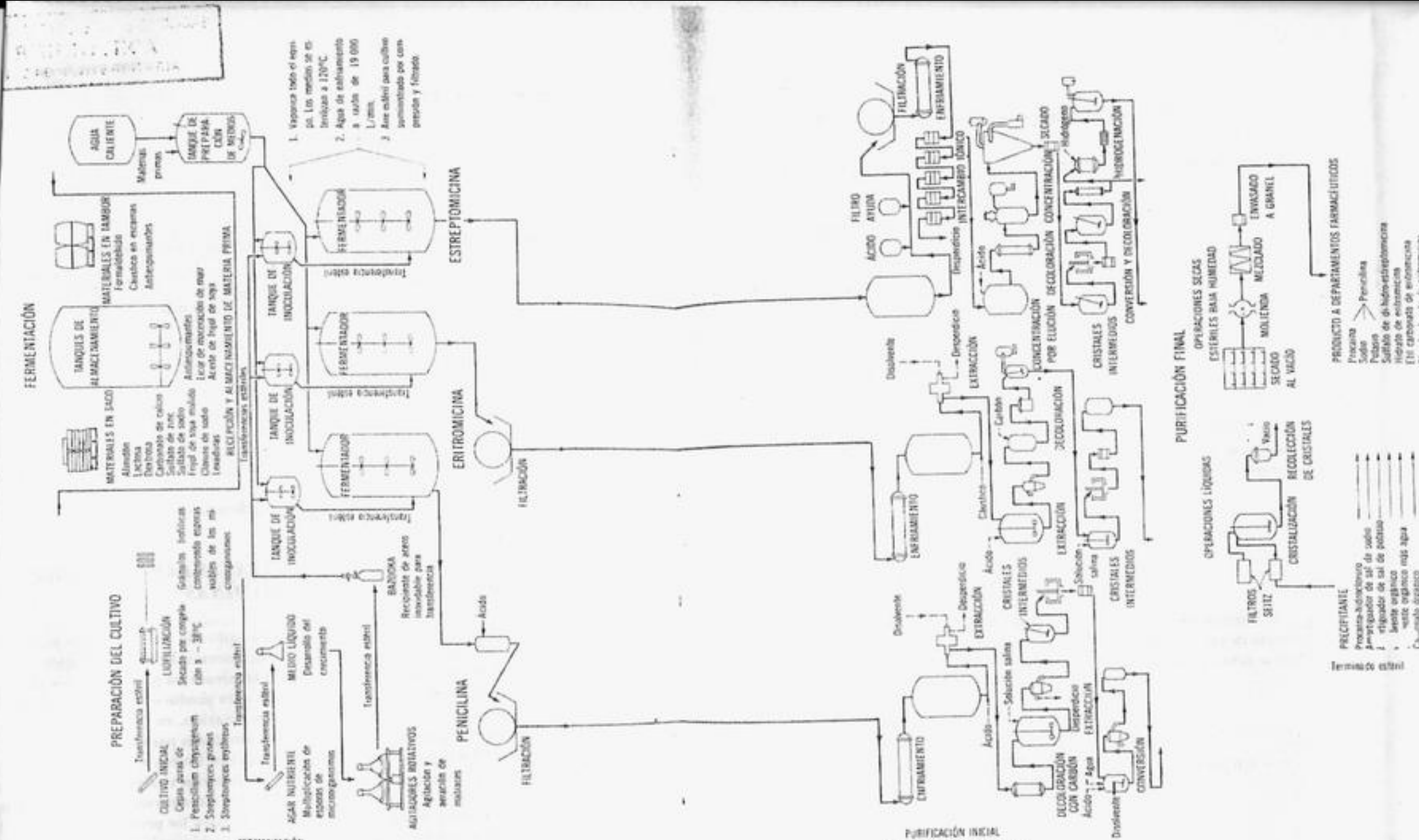
Históricamente, la industria farmacéutica ha utilizado con frecuencia materiales de origen vegetal o animal como fuentes de medicamentos. Era un paso lógico, aun cuando tardó mucho en darse, que esta industria empleara los procesos vitales de animales o plantas, especialmente los microorganismos, para producir medicamentos útiles. Esto es particularmente cierto en el caso de la fermentación, en la que se permite el crecimiento de microorganismos en condiciones controladas para producir productos químicos valiosos y a veces complejos. Algunos procesos sintéticos o semisintéticos pueden competir contra los procesos vitales. Tanto los procesos vitales como una síntesis química compiten para la producción de riboflavina y cloramfenicol. La vitamina B_{12}[33] se produce por fermentación. Véase el capítulo 31 para los principios generales de fermentación y los muchos productos que se fabrican biosintéticamente.

ANTIBIÓTICOS. El término antibiótico es muy amplio, y fue definido por Waksman[34] como "una sustancia producida por microorganismos, que tiene la capacidad de inhi-

[32] RPS XVI, Cap. 29, "Medical Applications of Radioisotopes," p. 458.

[33] Flowchart for Production of Vitamin B_{12} Feed Supplement, *Ind. Eng. Chem.* 46 240 (1954).

[34] Waksman, An Institute of Microbiology: Its Aims and Purposes, *Science* 110 (27) 839, (1949).



FERMENTACIÓN

Propagación del cultivo y producto de caldo crudo de antibiótico

PURIFICACIÓN INICIAL

Aislamiento y purificación química

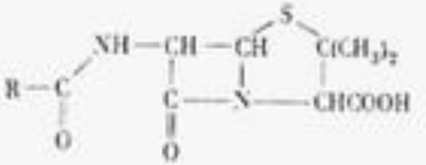
ig. 40.5. Diagrama de flujo para la fabricación de antibióticos por fermentación, purificación, extracción y ristalización para penicilina y eritromicina, y con intercambio iónico para estreptomicina. (*Eli Lilly & Co.*) ermentación usual de penicilina, lote aproximado para fermentador de 45 600 L (mantener el pH de preerencia menor a 6.5 y no arriba de 7 con temperatura de 25 a 27°C):

Agua	37 850 L	Precursor	500 kg
Azúcar	3990 kg	Minerales	50 kg
Licor de maceración	500 kg	Tiempo	100-150 h

Para purificación y aislamiento se requieren 1800 kg de adyuvante de filtración, 3785 l de acetato de amilo y 150 kg de HCl procaína. La producción de bencil penicilina procaína (penicilina G procaína) es aproximadamente 300 kg.

bir el crecimiento y aun de destruir otros microorganismos mediante la acción de muy pequeñas cantidades de antibióticos." Aproximadamente 3 000 sustancias entran en esta clasificación,[35] pero únicamente unas 70 reúnen la combinación necesaria de seguridad para el paciente, acción antimicrobiana y estabilidad. Entre los de mayor empleo encontramos las penicilinas, la eritromicina, la tetraciclina y las cefalosporinas (véase la tabla 40.2). Modificaciones sintéticas sobre compuestos antibióticos que se encuentran en la naturaleza han producido muchas variaciones que poseen propiedades clínicamente superiores. Aun cuando muchos antibióticos ya se producen comercialmente, los procesos con diagramas de flujo para el aislamiento de tres representativos se pueden ver en la figura 40.5. Los antibióticos han presentado muchos problemas a los químicos, microbiólogos e ingenieros químicos porque estos compuestos son con frecuencia inestables al calor, a las variaciones amplias de pH, a la acción enzimática, y muchas veces se descomponen en solución.

PENICILINA.[36] Cierto número de penicilinas, que difieren únicamente en la composición del grupo R, se han aislado del medio natural, y cientos de ellas han sido semisintetizadas. La penicilina G, cuyo grupo R en un bencilo, suele ser la más deseable clínicamente y es el tipo que se encuentra en el mercado, combinado usualmente en forma de sal con procaína o potasio.



La penicilina no sólo fue el primer antibiótico producido que tuvo una gran difusión general, sino que también es importante por las cantidades que se fabrican y su utilidad. Carece prácticamente de toxicidad y es uno de los agentes antimicrobianos más activos que se conocen. Hay reacciones de hipersensitividad en alrededor del 10% de los pacientes. También es útil en los alimentos para animales como promotor del crecimiento, y se debe reconocer a la industria farmacéutica el mérito de haber reducido el precio de la penicilina desde el precio original de 25 000 dólares por gramo hasta 35 dólares el kilogramo de penicilina procaínica, con una producción de más de 2 950 t en 1981.

Es posible ayudar a la síntesis de una penicilina deseada agregando el precursor adecuado[37] para el cultivo, por ejemplo, el ácido de la cadena lateral que aparece en el enlace amídico con ácido 6-aminopenicilínico en el producto final. El moho incorpora preferencialmente el precursor agregado en la penicilina correspondiente con exclusión relativa de otros precursores presentes y formados a partir de las materias primas

[35]Buyske, Drugs from Nature, *CHEMTECH* **5** (6) 561 (1975).

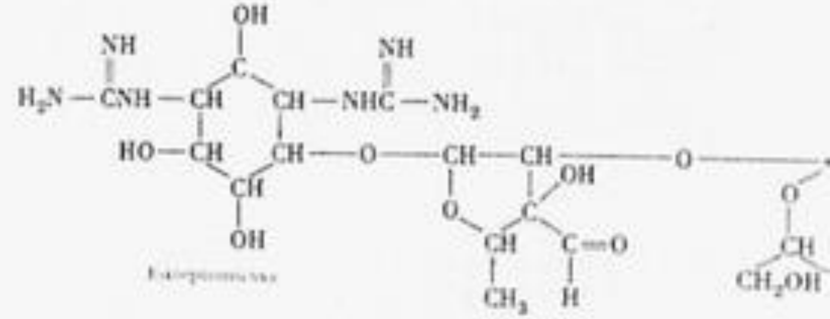
[36]RPS XVI, p. 1135; ECT, 3d ed., vol. 2, 1979, p. 809.

[37]Un precursor se define en la industria de antibióticos como una sustancia química que puede ser incorporada a un antibiótico. El precursor se puede emplear para que se produzca en el antibiótico una modificación que normalmente no lo haría el organismo.

nutrientes del medio. Así, para producir bencilpenicilina, se emple
tico como precursor. Se han logrado varios centenares de modificaci
la de penicilina que no encontramos en la naturaleza al alterar la
mediante el empleo del precursor adecuado en la fermentación.[38]
importante es la penicilina V (V-cillin K, Lilly, fenoximetil penici
se produce biosintéticamente con ácido fenoxiacético como precur

ERITROMICINA. La eritromicina se aísla, al igual que la penicilin
extracción con disolvente. Es una base orgánica, y se extrae con a
otros disolventes orgánicos en condiciones básicas ya que con las ac
extracción de penicilina.

ESTREPTOMICINA.[39] El método comercial para obtener este com
mentación aeróbica sumergida, como se muestra en la figura 40.5
anexa. Su fórmula es:



La estructura de la estreptomicina indica una naturaleza altamente h
puede extraer con métodos normales utilizando disolventes. Debido
cas básicas acentuadas de los dos grupos guanidina, se puede tratar c
eliminar de la solución filtrada mediante técnicas de intercambio ió

CEFALOSPORINAS.[40] Las cefalosporinas aparecieron en el mercado a
da de 1950, cuando empezaron a prevalecer organismos resistentes
Después se desarrollaron cefalosporinas químicamene modificadas
campo de aplicación y su empleo donde las originales estaban perdie
En la actualidad, hay varias cefalosporinas de tercera generación esp
bación de la Food and Drug Administration (FDA). Algunas de ellas
en los mercados europeos. Se asegura que estos antibióticos tienen u
amplia que se pueden utilizar para tratar pacientes antes de habe
agente infeccioso.

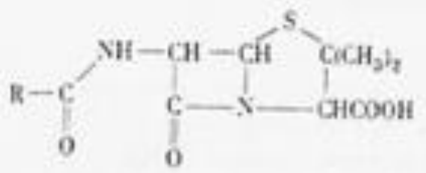
[38]Behrens et al., U.S. Patent 2,562,410 (1951).

[39]RPS XVI, p. 1127.

[40]Third-Generation Antiobiotics Join the Fray, *Chem. Week* **129** (8) 42

crecimiento y aun de destruir otros microorganismos mediante la acción de muy ñas cantidades de antibióticos." Aproximadamente 3 000 sustancias entran en asificación,[35] pero únicamente unas 70 reúnen la combinación necesaria de seguri- ara el paciente, acción antimicrobiana y estabilidad. Entre los de mayor empleo tramos las penicilinas, la eritromicina, la tetraciclina y las cefalosporinas (véase la 40.2). Modificaciones sintéticas sobre compuestos antibióticos que se encuen- n la naturaleza han producido muchas variaciones que poseen propiedades clíni- te superiores. Aun cuando muchos antibióticos ya se producen comercialmente, ocesos con diagramas de flujo para el aislamiento de tres representativos se n ver en la figura 40.5. Los antibióticos han presentado muchos problemas a los cos, microbiólogos e ingenieros químicos porque estos compuestos son con fre- a inestables al calor, a las variaciones amplias de pH, a la acción enzimática, y s veces se descomponen en solución.

ILINA.[36] Cierto número de penicilinas, que difieren únicamente en la compo- del grupo R, se han aislado del medio natural, y cientos de ellas han sido semi- adas. La penicilina G, cuyo grupo R en un bencilo, suele ser la más deseable mente y es el tipo que se encuentra en el mercado, combinado usualmente en de sal con procaína o potasio.



icilina no sólo fue el primer antibiótico producido que tuvo una gran difusión , sino que también es importante por las cantidades que se fabrican y su utili- arece prácticamente de toxicidad y es uno de los agentes antimicrobianos más que se conocen. Hay reacciones de hipersensitividad en alrededor del 10% de entes. También es útil en los alimentos para animales como promotor del cre- o, y se debe reconocer a la industria farmacéutica el mérito de haber reducido o de la penicilina desde el precio original de 25 000 dólares por gramo hasta 35 el kilogramo de penicilina procaínica, con una producción de más de 2 950 t .

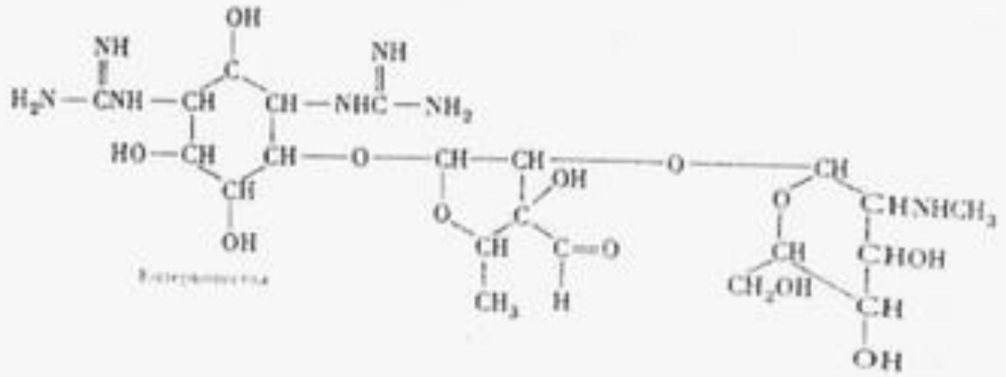
posible ayudar a la síntesis de una penicilina deseada agregando el precursor do[37] para el cultivo, por ejemplo, el ácido de la cadena lateral que aparece en e amídico con ácido 6-aminopenicilínico en el producto final. El moho incor- eferencialmente el precursor agregado en la penicilina correspondiente con ex- relativa de otros precursores presentes y formados a partir de las materias primas

uyske, Drugs from Nature, *CHEMTECH* **5** (6) 361 (1975).
PS XVI, p. 1135; ECT, 3d ed., vol. 2, 1979, p. 809.
n precursor se define en la industria de antibióticos como una sustancia química que ser incorporada a un antibiótico. El precursor se puede emplear para que se produzca antibiótico una modificación que normalmente no lo haría el organismo.

nutrientes del medio. Así, para producir bencilpenicilina, se emplea el ácido fenila- tico como precursor. Se han logrado varios centenares de modificaciones de la molé- la de penicilina que no encontramos en la naturaleza al alterar la cadena lateral (mediante el empleo del precursor adecuado en la fermentación.[38] Una modificaci- importante es la penicilina V (V-cillin K, Lilly, fenoximetil penicilina potásica), q se produce biosintéticamente con ácido fenoxiacético como precursor (Fig. 40.5).

ERITROMICINA. La eritromicina se aísla, al igual que la penicilina, por métodos extracción con disolvente. Es una base orgánica, y se extrae con acetato de amilo otros disolventes orgánicos en condiciones básicas ya que con las azidas se favorece extracción de penicilina.

ESTREPTOMICINA.[39] El método comercial para obtener este compuesto es por fe- mentación aeróbica sumergida, como se muestra en la figura 40.5 con la descripció anexa. Su fórmula es:



La estructura de la estreptomicina indica una naturaleza altamente hidrofílica, y no se puede extraer con métodos normales utilizando disolventes. Debido a las característi- cas básicas acentuadas de los dos grupos guanidina, se puede tratar como un catión y eliminar de la solución filtrada mediante técnicas de intercambio iónico.

CEFALOSPORINAS.[40] Las cefalosporinas aparecieron en el mercado a fines de la déca- da de 1950, cuando empezaron a prevalecer organismos resistentes a la penicilina. Después se desarrollaron cefalosporinas químicamene modificadas para ampliar su campo de aplicación y su empleo donde las originales estaban perdiendo su eficacia. En la actualidad, hay varias cefalosporinas de tercera generación esperando la apro- bación de la Food and Drug Administration (FDA). Algunas de ellas ya se encuentran en los mercados europeos. Se asegura que estos antibióticos tienen una actividad tan amplia que se pueden utilizar para tratar pacientes antes de haber identificado al agente infeccioso.

[38]Behrens et al., U.S. Patent 2,562,410 (1951).
[39]RPS XVI, p. 1127.
[40]Third-Generation Antiobiotics Join the Fray, *Chem. Week* **129** (8) 42 (1981).

PRODUCCIÓN Y AISLAMIENTO DE PENICILINA, ERITROMICINA Y ESTREPTOMICINA. La figura 40.5 ilustra la manera en que estos tres importantes antibióticos de diferente estructura química se forman mediante los procesos vitales de tres distintos microorganismos que crecen en cultivos puros individuales, y cómo se extrae y purifica cada uno. Los pasos de la figura 40.5 se pueden separar en las siguientes secuencias de *conversiones químicas*:

Se aísla y purifica el cultivo puro activo del antibiótico respectivo a partir del cultivo inicial sobre el portaobjetos hasta el tanque de inoculación: para el cultivo de penicilina, *Penicillium chrysogenium*; de eritromicina, *Streptomyces erythreus*; de estreptomicina, *Streptomyces griseus*.

Se prepara y esteriliza con vapor a 120°C el medio de fermentación que contiene proteínas, carbohidratos, lípidos y minerales.

Se introduce el inoculado en los grandes fermentadores, provistos de agitadores y burbujeo de aire para facilitar el metabolismo rápido. El aire debe ser estéril.

Se fermenta o "se hacen crecer" los microorganismos en condiciones favorables al antibiótico planeado. Tiempo: 100 a 150 h de 25 a 27°C.

Se filtra para separar el micelio (células y productos metabólicos insolubles) del microorganismo respectivo y se lava, empleando un filtro rotativo continuo con descarga por medio de hilos. Se seca (se vende como fertilizante).

El filtrado del respectivo microorganismo contiene el antibiótico que debe ser inicialmente separado y purificado, y finalmente purificado de acuerdo con las propiedades de antibiótico respectivo, como se muestra a continuación.

Para la penicilina, la pureza es únicamente de 5 a 10%. Las impurezas son componentes del medio del cultivo y productos metabólicos del moho. La concentración es de 5 a 10 mg/ml.

Penicilina[41]

Se enfría y acidula (H_2SO_4) hasta un pH de 2.0, para obtener una forma ácida (y extractable) de la penicilina.

Se extrae con disolventes en un contactor continuo Podbielniak rotativo, a contracorriente (Fig. 40.6) empleando un volumen 1:10 de acetato de amilo para obtener una penicilina de 75 a 80 de pureza.

Se cambia la extracción a un pH de 7.5 en una solución acuosa con mayor concentración y pureza. Se decolora con carbón; se agrega solución de sal; se centrifuga rápidamente para eliminar lama.

Se agita para formar cristales intermedios.

Se centrifuga para recuperar los cristales intermedios.

Se recuperan los valores del licor madre por medio de un disolvente acidulado (acetato de amilo) a contracorriente.

En la purificación final se esteriliza a través de filtros Seitz.

Se precipita, por ejemplo, con procaína HCl para obtener penicilina procaínica o como sal potásica o sódica.

[41]Flowcharts for Penicillin, *Chem. Eng.* 64 (5) 247 (1957); Lowenheim and Moran, *Indus-*

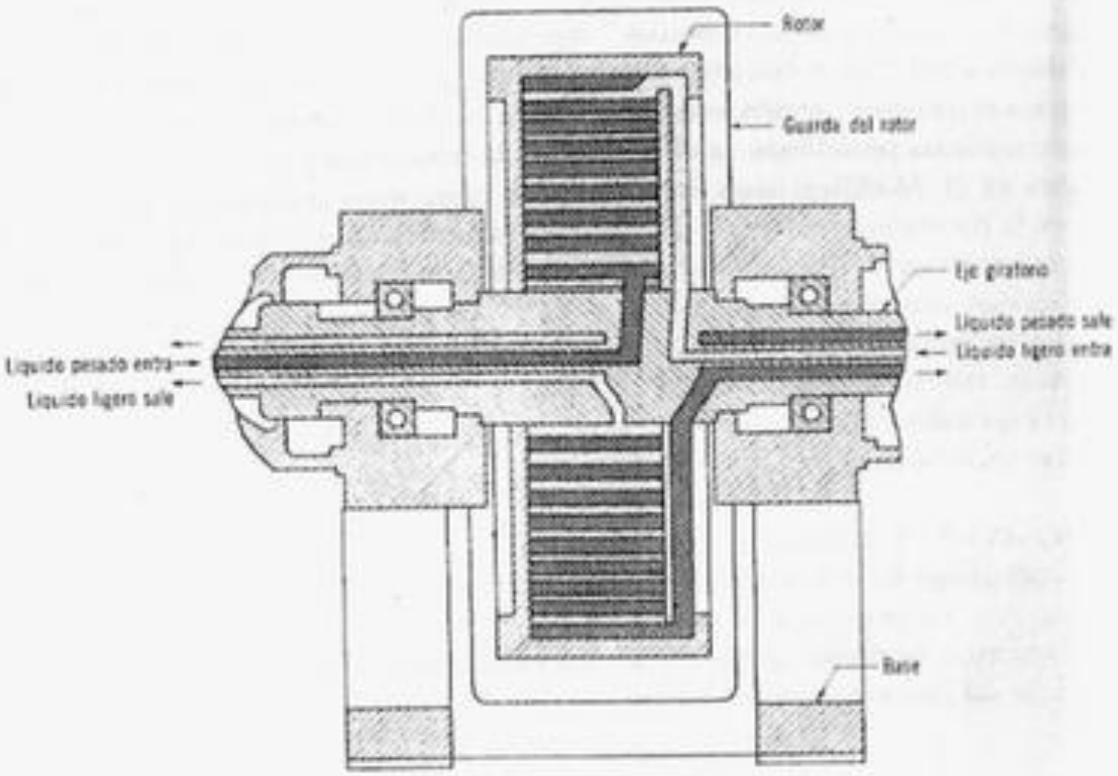


Fig. 40.6. El Podbielniak o centrifugador, refinador, contactor y separador continuo. Los líquidos se introducen a través de la flecha giratoria. El licor ligero se conduce internamente a la periferie del cuerpo y luego sale por el eje. El líquido pesado se lleva a través del eje giratorio al eje del cuerpo y sale por la periferia del cuerpo. La rotación rápida causa una contracorriente radial de los dos líquidos. [*Véase Perry, pp. 21-29; Todd and Podbielniak, Centrifugal Extraction, Chem. Eng. Prog.* **61** (5) 69 (1965).]

Eritromicina[42]

Se alcaliniza (NaOH) y extrae con disolvente (acetato de amilo) en un extractor Podbielniak a contracorriente.

Se agrega ácido y se centrifuga al limo.

Se decolora con carbón.

Se precitipan con sal los cristales intermedios y se centrifuga.

Se recristaliza o precipita para obtener eritromicina

Se esteriliza a través de filtros Seitz.

Se seca en condiciones estériles.

Estreptomicina

Se extrae la estreptomicina de la "cerveza" acuosa con concentraciones de 10 a 15 mg/ml empleando resina de intercambio iónico (Rohm & Haas IRC-50, intercambiador catiónico para ácido carboxílico).

Se extrae de la resina con agua acidulada.

Se concentran, decoloran, cristalizan y centrifugan los cristales intermedios.

Se convierte en la sal deseada y esteriliza a través de un filtro Seitz.

Se seca en condiciones estériles.

[42]Hamel, *Antibiot. Chemother.* 11 328 (1961).

PRODUCTOS BIOLÓGICOS

"Producto biológico[43] es cualquier virus, suero terapéutico, toxina, antitoxina o producto similar utilizable para prevenir, tratar o curar infecciones o daños al hombre." Surgen por la acción de microorganismos y se emplean para profilaxis, tratamiento y diagnóstico de enfermedades infecciosas y alérgicas. Su importancia aumentó con la introducción de las vacunas de Salk y para la gripe asiática, seguidas por las vacunas orales para la poliomelitis y varios tipos de vacunas contra el sarampión. Los productos biológicos son valiosos para conferir inmunidad a las infecciones y en la prevención de epidemias causadas por enfermedades contagiosas.

HORMONAS ESTEROIDES[44]

El valor anual de los esteroides a granel producidos en Estados Unidos aumenta continuamente. Los esteroides[45] que se utilizan en medicina se pueden clasificar como corticoides, andrógenos anabólicos, hormonas progestacionales y hormonas estrogénicas. Casi todos los que se venden y se emplean hoy en medicina se producen sintéticamente y no son los esteroides que se encuentran en la naturaleza, sino modificaciones químicas de éstos. Hay, por ejemplo, por lo menos 16 diferentes, llamados corticoides en el mercado (sin contar los diversos ésteres y sales), de los cuales únicamente dos, cortisona e hidrocortisona, son idénticos a los naturales.

Los corticoides son, tal vez, los esteroides más utilizados en medicina. Se emplean especialmente contra las enfermedades reumáticas, inflamaciones de la piel y alergias. También se utilizan para irregularidades menstruales, menopausia y control de la fertilidad y la natalidad. Los esteroides tienen muchos otros usos en medicina: contra enfermedades renales y cardiovasculares, ciertos tipos de cáncer y varias clases de reacciones a la tensión (*stress*).

ESQUEMA DE LA SÍNTESIS A PARTIR DE SOYA, POSEEDORA DEL NÚCLEO ESTEROIDE:

Esteroles crudos de soya ⟶ estigmasterol ⟶ progesterona

La progesterona se convierte[47] con buenos rendimientos en el principal producto intermedio para casi todas estas secuencias, 11-α-hidroxiprogesterona, mediante la fermentación aeróbica con un moho, como el *Rhizopus arrhizus*. Otro paso de la fermentación que interviene en la síntesis de metilprednisolona, *Alphadrol*, *Oxylone* y otros esteroi-

[43] RPS XVI, p. 1515 y caps. 72-74 para mayor información.

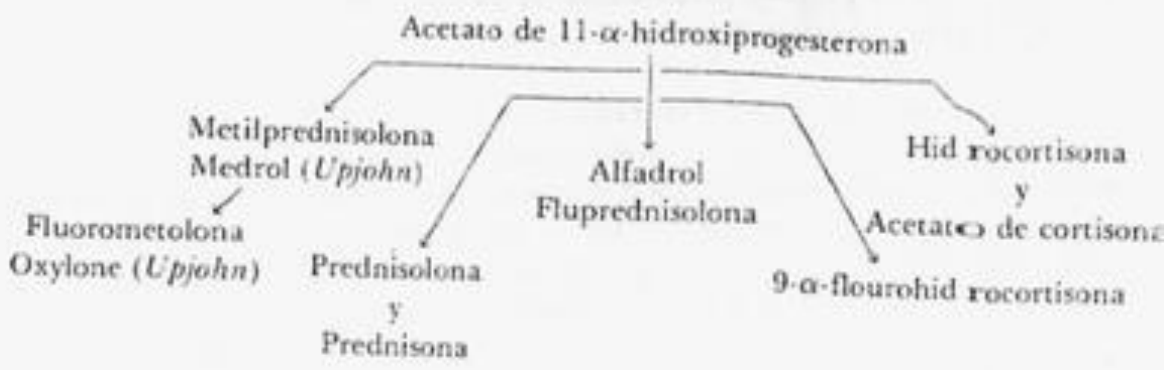
[44] Cortesía de the Upjohn Co. Véase también RPS XVI, pp. 392, 902 ff.

[45] Applezweig, *Steroid Drugs*, vol. 1, McGraw-Hill, New York, 1962; vol. 2, Holden-Day, San Francisco, 1964.

[46] U.S. Patent 3,005,834; Lednicer and Mitscher, op. cit., p. 159.

[47] U.S. Patents 2,602,769; 2,735,800; 2,666,070.

des que tienen una doble ligadura entre C_1 y C_2, es la deshidrogenación con una especie de *Septomyxa*. El diagrama que sigue muestra esquemáticamente los diversos caminos por donde puede llevarse al producto principal intermedio.



Otros procesos comerciales para la síntesis de hormonas esteroides se basan en ácidos biliares y la diosgenina obtenida de un tipo de camote mexicano.

VITAMINAS

La U.S. Tariff Commission informa sobre una producción total de *vitaminas* de 19 × 10^3 t en 1981, con un valor promedio de 19.88 dólares por kilogramo. Los métodos de producción por síntesis química se describen en este capítulo para el ácido ascórbico y la riboflovina, y en el capítulo 31 para riboflavina como producto de fermentación. Remington[48] ofrece procedimientos para la fabricación de otras vitaminas y sus propiedades.

PRODUCTOS AISLADOS DE PLANTAS O ANIMALES

Aun cuando muchos productos farmacéuticos importantes se obtienen de procesos vitales dirigidos por ingeniería química, fermentaciones y síntesis, hay algunos medicamentos de importancia que se aíslan de plantas o animales como fuente única o competitiva. La quinina se obtiene por extracción de la corteza de la quina. La morfina y la codeína son aislados del opio, la tebromina del desperdicio de cáscaras de cacao y la cafeína mediante descafeinización del café o de desperdicios de té. La insulina se aísla del páncreas.

RESERPINA. La reserpina es uno de los alcaloides más empleados por sus efectos tranquilizantes sobre los sistemas cardiovasculares y nervioso central y como auxiliar en psicoterapia. Se aísla mediante un proceso con disolvente no acuoso, utilizando, por ejemplo, un extractor de metanol en ebullición obtenido de la raíz africana *Rauwolfia vomitoria*. Estas extracciones se efectúan con métodos a contracorriente, cuyos

[48] RPS XVI, pp. 945-978.

detalles se encuentran en un diagrama de flujo publicado en *Chemical Engineering*.[49] Los extractos de metanol se concentran y acidifican con ácido acético al 15% y luego se tratan con nafta de petróleo para eliminar impurezas. La extracción también se puede hacer con dicloruro de etileno. El disolvente se neutraliza con carbonato de sodio diluido, luego se evapora para eliminar el dicloruro de etileno, y continuando la evaporación para cristalizar la reserpina cruda.

INSULINA PARA INYECCIÓN E INSULINA ZINC EN SUSPENSIÓN. La insulina, una hormona, es muy importante en la catalización del proceso mediante la cual la glucosa (carbohidratos) proporciona energía o se almacena en el cuerpo como glucógeno o grasa. La falta de insulina no sólo interrumpe estos procesos, sino que interrumpe funciones esenciales y, en casos extremos, hasta la muerte. Su aislamiento y purificación se inició en abril de 1922 por Lilly, después de su descubrimiento por Banting y Best.

La estructura de la insulina fue elucidada por Sanger y otros de 1945 a 1953.[50] La insulina se aísla del páncreas de reses o cerdos y fue una de las primeras proteínas obtenidas en forma cristalina. En diferentes concentraciones y disociaciones, el peso molecular de la insulina varía entre 36 000 y 12 000, y tiene hasta 51 unidades de aminoácido. La proteína insulínica se caracteriza por un alto contenido de azufre en forma de cistina. Es inestable en solución alcalina. La insulina se aísla por extracción de páncreas triturado con alcohol acidulado, seguido de purificación, como se representa en el diagrama de flujo de la figura 40.7.

La carne y el páncreas de res y cerdo se refrigeran a −20°C, se muelen y se tratan con alcohol etílico acidulado.

Se emplean seis centrífugas continuas instaladas sobre tanques para extracto, para realizar la extracción continua a contracorriente del producto molido con alcohol acidulado.

Al salir de la sexta centrífuga, la torta se procesa en un tanque para freír grasas y se descarga en otra centrífuga para separar el desperdicio de grasas del residuo frito que se envasa para la venta.

El extracto alcohólico crudo de las dos centrífugas de extracto fuerte se envía a un tanque colector en donde el extracto se neutraliza con amoniaco y se agrega filtro ayuda.

En un filtro de tambor continuo con precapa, se separa la torta y se lava, enviando el licor claro al tanque de reacidulación.

En la primera etapa de evaporación se elimina alcohol con separación posterior de desperdicio de grasa. El extracto va a un tanque de enfriamiento, se añade filtro ayuda y después pasa por un filtro prensa al segundo evaporador. El extracto concentrado del segundo evaporador se filtra y se conduce al primer tanque de precipitación con sal para luego pasar por el filtro prensa de donde el filtrado se envía al drenaje y la torta de sal a purificación por medio de una segunda precipitación con sal. Sigue filtración con filtrado a drenaje.

El producto de la segunda precipitación con sal se cristaliza dos veces para dar cristales de *Iletin* (insulina).

[49] *Chem. Eng.* 64 (4) 330–333 (1957); Colbert, *Prostagladin Isolation and Synthesis*, Noyes, Park Ridge, N.J., 1973.

[50] Sanger and Thompson, *Biochem. J.* 53 353 (1953)

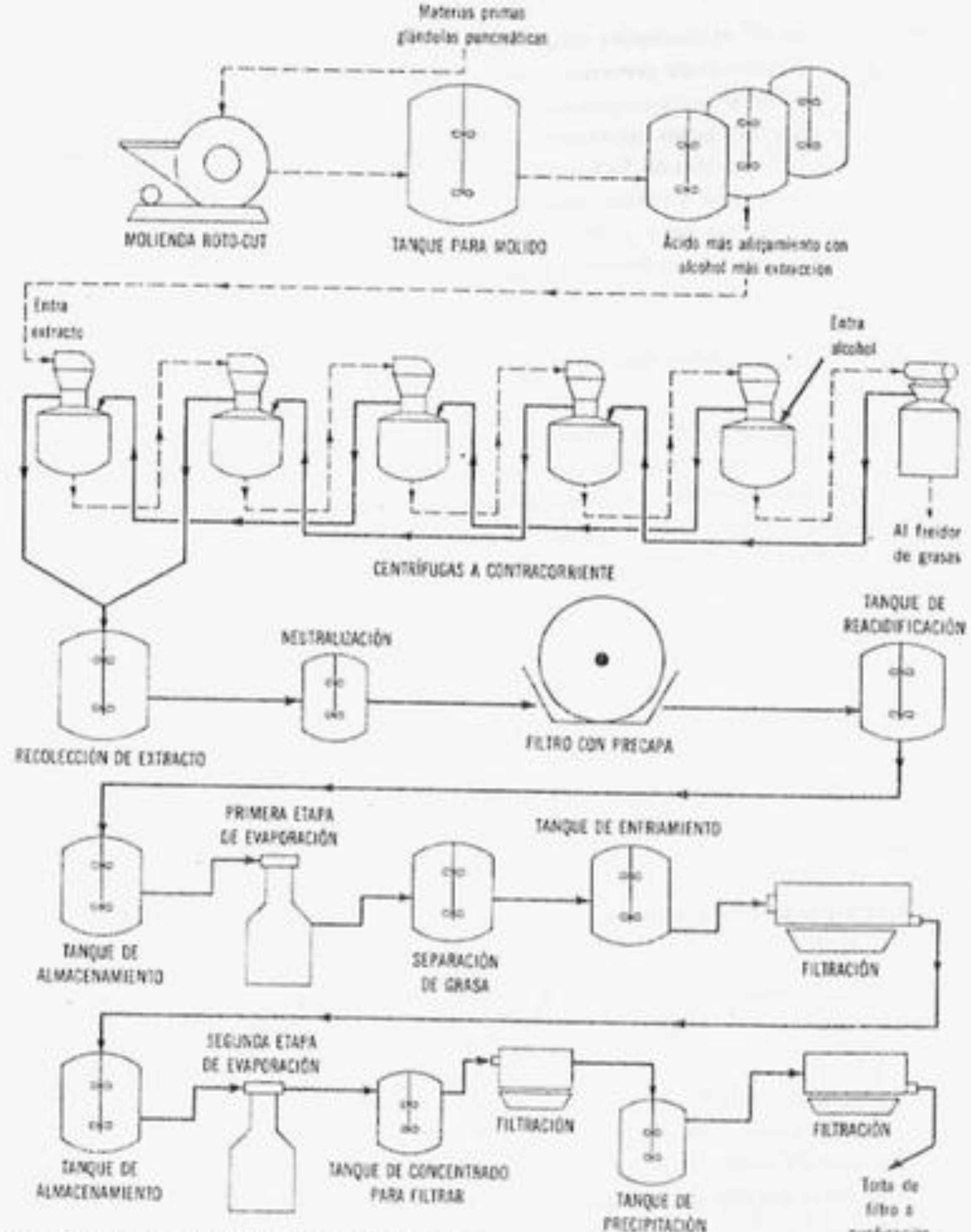
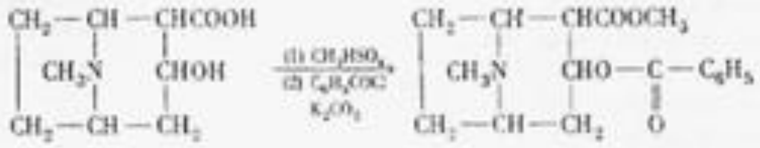


Fig. 40.7. Fabricación de insulina. (*Eli Lilly & Co.*)

Un método para preparar insulina humana[51] es el traslape de genes, o técnica de recombinación DNA. Dos cepas de bacterias genéticamente modificadas se utilizan para sintetizar las dos partes (cadenas A y B) de insulina. Las cadenas se separan de la mezcla de fermentación y se unen químicamente. La insulina porcina es similar a la insulina humana, con excepción de un bloque amino. Un fabricante danés de enzimas

asegura que puede modificar insulina porcina reemplazando un aminoácido para convertirlo en tipo humano. Se tiene la esperanza de que la insulina humana no cause tantos efectos secundarios en los seres humanos como la insulina porcina que se ha utilizado durante mucho tiempo.

HIDROCLORURO DE COCAÍNA.[52] Este alcaloide, aislado del *Erythroxylon coca*, se obtenía antes de las hojas de coca peruana, que contienen de 0.5 a 1.0%, ahora se extrae de hojas de coca de Java, que tienen de 1.5 a 2.0%. En el primer caso, la cocaína era el alcaloide predominante y se preparaba sin gran dificultad. Sin embargo, las hojas de Java contienen una mezcla de cocaína y alcaloides relacionados, como los ésteres metílicos de ecgonina cinamílica y benzoílica. La cocaína y los alcaloides que la acompañan se extraen comercialmente alcalinizando las hojas molidas con una solución de 10% de carbonato de sodio y percolando a contracorriente en grandes percoladores de acero, usando queroseno o tolueno. La totalidad de los alcaloides se extraen del queroseno o del tolueno mediante un proceso que los infla con una solución al 5% de ácido sulfúrico en tanques. El queroseno o el tulueno agotado se regresa a los percoladores. Los alcaloides mixtos se precipitan de la solución de ácido sulfúrico mediante alcalinización con carbonato de sodio. Los alcaloides crudos precipitados se hierven lentamente en una solución de 8% de ácido sulfúrico durante varios días para convertir todos los alcaloides en ecgosina. Durante la conversión, casi todos los ácidos orgánicos, como el benzoico, se volatilizan parcialmente arrastrados por el vapor. Estos ácidos, que se encuentran aún en suspensión, y los que se cristalizan durante el enfriamiento, se separan por filtración. La solución ácido de ecgonina se neutraliza con carbonato de potasio y se evapora. El sulfato de potasio de baja solubilidad se filtra en caliente. Durante el enfriamiento se cristaliza la ecgonina. Después de secarla, se metila con metanol y ácido sulfúrico al 92%, se filtra y se lava con alcohol. El sulfato de metilacgonina se benzoíla para obtener cocaína en una vigorosa reacción con cloruro de benzoílo en presencia de carbonato de potasio granulado anhidro. La cocaína se extrae de las sales de potasio con éter y se separa del éter por extracción con ácido sulfúrico, se precipita con álcali y se cristaliza después de disolverla en alcohol. Para formar el hidrocloruro, se neutraliza una solución alcohólica con "alcohol ácido" (HCl disuelto en C_2H_5OH absoluto) y se cristaliza el hidrocloruro de cocaína. Las reacciones de síntesis son:



Ecgonina $C_9H_{15}NO_3$ Cocaína $C_9H_{13}NO_3(CH_3)(COC_6H_5)$

En años recientes, al disminuir la demanda, la cocaína se obtiene como subproducto de la preparación de un extracto descocainizado de *Erythroxylon coca*, que es uno de los principales sabores de Coca Cola y de otras bebidas de cola. El procedimiento consiste en alcalinizar el *Erythroxylon coca* y extraer *todos* los alcaloides con

[52]RPS XVI, p. 999; ECT, 3d ed., vol. 1, 1979, p. 891; Ashley, *Cocaine, Its History, Uses and Effects*, St. Martins Press, New York, 1975.

tolueno. La hoja descocainizada se seca y se obtiene de ella el extracto con vino de j rez para la obtención del saborizante.

SULFATO DE MORFINA Y FOSFATO DE CODEÍNA. Remington dice que "la morfina una de las drogas más importantes del arsenal del médico, y pocos quisieran practica la medicina sin ella debido a su principal acción, que es la analgesia. La codeína s utiliza ahora más que la morfina y, aunque su acción analgésica es solamente un sext de la de la morfina, se emplea por su efecto amortiguante en la excitabilidad del refle jo de la tos."[53] La morfina (como 11%) y la codeína (alrededor de 1%) se extraen jun to con otros alcaloides que se encuentran en el opio, mezclando las pelotas de opio re banadas o el opio seco triturado con agua de cal y separando el contenido de alcaloides mediante técnicas de contracorriente en medio acuoso. Se utilizan otros disolventes también, por ejemplo, acetona y ácido acético o agua acidulada. La morfina cruda se precipita con cloruro de amonio, y se purifica por cristalización en el agua de una de las sales inorgánicas, después se centrifuga y se repite la cristalización si es necesario. El sulfato puro o el hidrocloruro se convierte en el alcaloide mediante precipitación con amoniaco. Si se necesita un alcaloide más puro, se puede obtener por cristalización en alcohol. Si no, se disuelve la morfina en agua con ácido sulfúrico y se cristaliza en grandes tortas de las cuales se drena el licor madre. El sulfato se seca y se corta en tamaños adecuados para que el fabricante de fármacos lo pueda mezclar para hacer tabletas, o de alguna otra manera facilitar su empleo por los médicos.

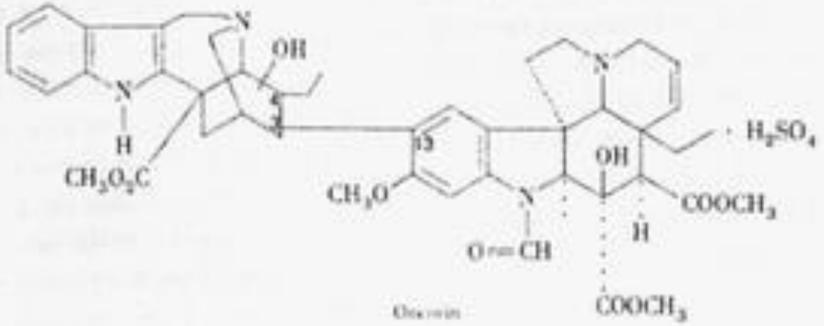
La *codeína* que se encuentra naturalmente en el opio se aísla de los licores madre acuosos de morfina alcaloidal mediante extracción inmiscible con un disolvente no acuoso. Se emplea ácido sulfúrico diluido para extraer el sulfato de codeína del disolvente no acuoso. Esta solución se evapora, se cristaliza y recristaliza. El alcaloide se precipita de la solución de sulfato mediante álcali y se purifica, si es necesario, por cristalización alcohólica. Se convierte en el fosfato disolviendo en ácido fosfórico, evaporando, cristalizando, centrifugando y secándolo.

CAFEÍNA. Véase cafeína en Alquilación mediante producción sintética. Mucha cafeína se ha aislado de los desperdicios de té, y en décadas recientes, de la descafeinización del café. Este último proceso incluye la extracción a 70°C de granos enteros de café, humedecidos con un disolvente orgánico, con frecuencia tricloroetileno, reduciendo el contenido de cafeína de 1.2% a casi 0.03%. Se emplean tambores giratorios a contracorriente. El disolvente se drena, y los granos se vaporizan para eliminar el disolvente residual. Los granos de café se secan, tuestan y envasan para la venta. El disolvente de extracción se evapora, y la cafeína se extrae de la cera con agua caliente, se decolora con carbón y se recristaliza.

ALCALOIDES DE LA VINCA ROSEA.[54] Linn. un alcaloide derivado de la *Vinca rosea*, es la base para dos productos, *Velban* (sulfato de vinblastina, $C_{46}H_{58}N_4O_9 \cdot H_2SO_4$), útil en coriocarcinomas y la enfermedad de Hodgkin, y *Oncovin* (sulfato de vincristina,

[53]Bentley, *Chemistry of the Morphine Alkaloids*, Oxford Univ. Press, New York, 1954; Small and Lutz, *Chemistry of the Opium Alkaloids*, U.S. Govt. Printing Office, 1932.
[54]Sittig, op. cit., p. 645.

$C_{46}H_{54}N_4O_{10} \cdot H_2SO_4$), indicado en casos de leucemia aguda en niños. Para obtener únicamente una onza de cualquiera de estos medicamentos se necesitan 13.5 toneladas de hojas de vincapervinca y 15 semanas de procesamiento químico de precisión incluyendo cromatografía. Oncovin se representa probablemente por la fórmula



Oncovin

REFERENCIAS SELECTAS

Ashley, R.: Cocaine, *Its History, Uses and Effects*, St. Martin's, New York, 1975.
Beckett, A. H.: *Practical Pharmaceutical Chemistry*, 2d ed., 2 vols., Athlone Publ., 1968–1970.
Burger, A.: *Buger's Medicinal Chemistry*, 4th ed., Wiley, New York, 1979–1981.
Dekker, M.: *Pharmaceutical Manufacturing Encyclopedia*, Noyes, Park Ridge, N.J., 1979.
Griffin, R. C. and S. Sacharow: *Drug and Cosmetic Packaging*, Noyes, Park Ridge, N.J., 1975.
Jenkins, G. L.: *Jenkins' Quantitative Pharmaceutical Chemistry*, 7th ed., McGraw-Hill, New York, 1977.
Korolkovas, A.: *Essentials of Medicinal Chemistry*, Wiley, New York, 1976.
Lednicer, D. and L. A. Mitscher: *The Organic Chemistry of Drug Synthesis*, Wiley, New York, 1977.
Osol, A. et al.: *Remington's Pharmaceutical Sciences*, 16th ed., Mack Pub. Co., 1980.
Salerni, O. L. R.: *Natural and Synthetic Organic Medicinal Compounds*, C. V. Mosby, St. Louis, Mo., 1976.
Stenlake, J. B.: *Foundations of Molecular Pharmacology*, Athlone Press, 1979.
USAN and USP Dictionary of Drug Names, United States Pharmacopeial Convention, Inc., Rockville, Md., 1982.
U.S. National Formulary, 15th ed., United States Pharmacopeial Convention, Inc., Rockville, Md., 1980.
U.S. Pharmacopeia, 20th ed., United States Pharmacopeial Convention, Inc., Rockville, Md., 1980.
Wilson, C. O. (ed.): *Textbook of Organic Medicinal and Pharmaceutical Chemistry*, 7th ed., Lippincott, New York, 1977.
Yalkowsky, S. H., A. A. Sinkula, and S. C. Valvani (eds.): *Physical Chemical Properties of Drugs*, Marcel Dekker, New York, 1980.

Índice

Abrasivos artificiales, 308-312
Abrillantadores ópticos, 654
Abrillantadores poliméricos, 522
ABS (acrilonitrilo-butadieno-estireno), 771-772, 806
ABS (alquil bencén sulfonato), 623, 627, 635, 657
Absoluto, en perfumería 577
Absorción en la refinación del petróleo, 855
Acaricidas, 552
Aceite de ballena, 612
Aceite de cacahuate, 608
Aceite de cártamo, 609
Aceite de coco, 608
Aceite de esperma, 617
Aceite de esquisto, composición del, 837-838
Aceite de hígado de bacalao, 612
Aceite de hígado de tiburón, 612
Aceite de linaza, 502, 608
Aceite lubricante, diagrama de flujo, 851-852
Aceite de palma, 608
Aceite de pata de vaca, 612
Aceite de pino, 711
Aceite de semillas de algodón, 601
  diagrama de flujo, 603
  procesamiento, 604
Aceite secante o cocido, 502, 600
Aceite de turpentina, 711, 728
  productos finales del, 711
Aceite (véase Petróleo)
Aceite de vitriolo (Véase Ácido sulfúrico
Aceites:
  animales, 612
  conversiones químicas para los, 613-617
  hidrogenados, 614
  constituyentes de los, 599
  consumo de los, 598
  diagrama de flujo, 614
  hidrogenación de los, 600, 610, 611
  poliinsaturados, 597
  de secado, 502, 600
  usos industriales de los, 600
  vegetales, 601, 614
  como combustibles, 79
  expresión de los, 601
  (Véase también Petróleo y aceites específicos)
Aceites comestibles, procesamiento de los, 614
Aceites esenciales, 573, 574, 575
  constituyentes de los, 573
  destilación de los, 575-576
  fuentes de, 575
  métodos de procesamiento para los, 575-576
Aceites intermedios, 99-100
Aceites ligeros:
  del alquitrán de hulla, 102
  del petróleo, 848
Aceites lubricantes, 851
Aceites de pescado, 613
Aceites poliinsaturados, 597
Aceites vegetales, 601, 614
  como combustible, 79
  expresión de los, 601
  refinación, 609
Aceites volátiles, expresión de, 576
Aceleradores, procesamiento del caucho, 822
Aceros inoxidables, números tipo AISI para, 541
Acetaldehído:
  por oxidación del etileno, diagrama de flujo, 893
  sintético, procesos para, 893
Acetaminofén, 936
Acetato amílico, 882
Acetato de bencilo, 582
Acetato de butilo, 882
Acetato, fibras y película (Véase Acetato de celulosa)
Acetato isopropílico, 882
Acetato de polivinilo, 768
Acetilación, 954
Acetileno, 146, 882
  diagramas de flujo, 148
  manufactura del, 146-148

Acetileno, negros de, 159
Acetona:
  por fermentación, 677, 697
  sintética, 890
Ácido acético, 895
Ácido acetilsalicílico, 935, 956
Ácido adípico, 781, 893
Ácido y anhídrido ftálicos:
  comparación del procesamiento, 754-755
  lecho fijo, diagrama de flujo, 754
  procesos para, 752-755, 896, 911
Ácido ascórbico (vitamina C), 945
Ácido barbitúrico, derivados del, 930
Ácido benzoico, 892
Ácido bórico, 347
Ácido bromhídrico, 410
Ácido cianhídrico, 548
Ácido cítrico, 698
  diagrama de flujo, 699
Ácido clorhídrico, 405
  diagramas de flujo, 407, 408
  manufactura del, 407
    procesos de sal para, 406
    procesos sintéticos para, 406-407
  en la producción del petróleo, 837
Ácido esteárico, 639-640
Ácido fluorhídrico, 413, 416
Ácido fórmico, 893
Ácido fosfórico, 315, 331
  a partir del fósforo, 330, 332
  proceso Haifa, 329
  proceso húmedo para, diagramas de flujo, 326-327
  purificación del, 325, 329
Ácido glucónico, 663
Ácido glutámico, 592
Ácido láctico, 701
Ácido láurico, 892
Ácido maleico, 766
Ácido muriático, 405
Ácido nicotínico, 941
Ácido nítrico, 367
  para la acidulación de roca fosfórica, 323
  manufactura del, 368-372
  a partir de amoniaco, diagrama de flujo, 371
  proceso de, presión dual, 373
  proceso de, presión única, 369-371
Ácido nitrilotriacético (NTA), 634
Ácido ortofosfórico, 331
Ácido persulfúrico, 429
Ácido pícrico, 475
Ácido salicílico y salicilatos, 934
  diagrama de flujo, 935
Ácido sodio, pirofosfato de, 334
Ácido sulfúrico, 375
  Brink, eliminadores de neblinas, para, 389
  cámaras, procesos para el, 381
  catalizadores para, 385, 392-393
  concentrador para, 402-403
  conversión a partir del SO_2, 390
  convertidor para el, 391, 394-396
  diagramas de flujo, 386, 388
  fuerzas comerciales del, 383
  hidratos de, 382
  manufactura del, 386-393, 400
  materias primas para, 380-381
  neblinas, eliminador en, 392
  proceso de contacto para el, 381, 385
    equipo para el, 397
  propiedades del, 382
  recuperación del ácido usado, 398
  reuso del, 400
Ácido sulfúrico, proceso de contacto para el, 385
Ácido tartárico, 537, 695
Ácidos colorantes, 917
Ácidos grasos:
  para detergentes, 628
  diagramas de flujo, 638
  ésteres de metilo, 631
  para jabones, 599, 638
  procesamiento, 638
  sales de, usos, 628
  del subproducto de la pulpa química de madera, 712
Ácidos naftalén-sulfónicos, 905
Acondicionamiento de las aguas municipales, 40
Acrilato de metilo, 756
Acrilonitrilo, 786, 788, 809
Acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), 771-772, 806
Adhesivos:
  almidón, 538
  composición de los, 537-540
  manufactura de los, 536
  proteína, 537
  resina sintética, 540
Adiponitrilo a partir del acrilonitrilo, 303
Aditivos:
  para alimentos, 523, 592-593, 918
  para detergentes, 634
  para la fabricación del papel, 736
  para el petróleo, 850
Aditivos para plásticos y hule, 757, 823
Adsorción:
  carbón activado en la, 160
  productos del petróleo, 856
Aereación, tanques de, 45
Afinación en la refinación del azúcar, 653
Agentes abrillantadores fluorescentes, 142, 634, 918
Agentes blanqueadores, 285, 634, 727, 730
Agentes explosivos, 460-461
Agentes fijadores, 486
Agentes fumigantes, 552
Agentes mojadores (Véase Detergentes)
Agentes químicos tóxicos, 478
  aplicaciones no militares de los, 478
Agentes refrigerantes, 81, 415
Agentes tensoactivos catiónicos, 622, 625
Agentes tensoactivos no iónicos, 627
Agroquímicos, 543
  fertilizantes, 561-567
  herbicidas, 556-560
  modificadores del crecimiento, 555-556
  plaguicidas (principales), 543, 545-555
    (Véase también tipos específicos de plaguicidas)
Agua:
  ablandamiento de, instalaciones para, 25-35
  acondicionamiento de, 23-24
    diagrama de flujo, 33
    fosfatos en, 34, 47
    industrial, 36
    municipal, 33
  calderas, agua de alimentación de, 36
  clarificación del, 25
  corrosión por, 36
  desaerreación de, 36
  desalación, 37
  de desecho, tratamiento, 43, 48
  desmineralización del, 30
  desoxigenación del, 36
  destilación del, 37
  dureza del, 27
  intercambio iónico del, 27-29
  de mar, constituyentes de, 224
  purificación del, 25, 40
  reuso del, 24
  sílice, remoción de la, 34
  sodio intercambiador catiónico para, 28
Agua de desecho industrial, 48
Agua, gas de, 112
Agua, gas de, reacción de desplazamiento, 126-127
Agua de mar:
  agua dulce a partir de, 37-39
  composición del, 225
  magnesia a partir de, 216-218, 223-225, 298
Agua de remojo, 665-666
Agua, tratamiento:
  con $Al_2(SO_4)_3$, 418
  con cloro, 40
  con fosfatos, 34
Agua, vidrio soluble en, 232
Aguas dulces, glicerina a partir de, diagr…
    flujo, 411
Aguas residuales, disposición de, 48
Aguas residuales, proceso de eliminación, 45
Aire:
  columnas de fraccionación para, 140
  constituyentes y propiedades del, 137
Aire, acondicionamiento de, 80
Aire, contaminación del, 51, 3-72
Aire, estatutos de contaminación, 41
AISI (American Iron and Steel Institute), aceros inoxidables, 541
Aislamiento, fibra de vidrio para, 365
Aislantes:
  para fragancias, 577
  de plantas o animales, 577, 957
  para productos farmacéuticos, 957
Álcali, industria (Véase Clor-Álcali)
Álcali, silicatos, 232
Alcaloides, 961
Alcohol-agua, mezcladas, destilación de la…
Alcohol alílico, ésteres del, 883
Alcohol bencílico, 582
Alcohol butílico, 677, 697
Alcohol (etílico; etanol) 683
  absoluto (anhidro), 688, 690
  desnaturalizado, 681-682
  diagramas de flujo, 685, 713
  fermentación, 682, 684
  fuentes de:
    de biomasa, 78, 713
    proceso de sulfito, 714
  industrial, 681, 685
  licores, alcohólicos, 695-697
  sintético, 684, 886
    del etileno, diagrama de flujo, 886
  (Véase también alcoholes específicos)
Alcohol feniletílico, 582
  diagrama de flujo, 581
Alcohol de grano (Véase Alcohol)
Alcohol isooctílico, 896
Alcohol isopropílico, 871, 883
Alcohol metílico, 890
  de gas de síntesis, diagrama de flujo, 88…
Alcohol propílico, 871, 888, 890
  de gases de refinería, diagrama de flujo…
Alcoholes grasos, 628
  de cadena lineal, 628
  para detergentes, 628, 631
  diagrama de flujo, 632
  para jabones, 628
  manufactura de los, 631-632
  proceso alfol, 630

proceso Ziegler para los, 628
sulfonación de los, 635
Alcoholes oxo, 578, 896
Alcoholes vinílicos, resinas de, 769
Alfarería, 175
Alfol, proceso de, 628, 882
diagrama de flujo, 630
reacciones de Ziegler en el, 628, 882
Algodón pólvora, 468
Algodón químico (Véase Celulosa, α)
Alimentos:
industrias manufactureras, 524
valor de los, 524
Alimentos, aditivos para, 525, 592-593
en alimentos naturales, 593
colorantes como, 918
Alimentos congelados, 529
Alimentos, medicinas y cosméticos, colores para, 918
Alimentos, procesamiento, 525-535
Véase también Cerveza; Grasas; Gelatina; Aceites; Almidones; Azúcar)
Alimentos, subproductos, 525, 553
Almacenes navales, 706-708
Almidón de arroz, 674
Almidones, 664
para adhesivos, 538
aplicaciones industriales de los, 664
fermentación de los, 679, 683
manufactura de los, 666
para papel, 664
purificación de los, 669-670
tipos de, 665, 674
(Véase también Carbohidratos y almidones específicos)
Almizcle, 571, 582
sintético, 582, 584
Almizcle zibata, 571
Alquilación, 857, 867, 881, 930
de las aminas, 910
con HF, diagrama de flujo, 868
Alquil bencenos, 625, 627
cadena abierta, 627
sulfonación de los, 635, 637
tiempo de conversión, 637
Alquil bencén sulfonato (ABS), 623, 627, 635, 637
Alquilresorcinoles, actividad bacteriana de, 938
Alquil sulfonatos, 635
Alquitrán, 99
Alquitrán, arenas de, 64, 837
Alquitrán, destilación del, 98
Alquitrán de hulla:
destilación del, 94, 98-103
diagrama de flujo, 94
fraccionamiento del, 98
productos del, 89, 95, 99
purificación del, 100, 102
Alta fructosa, jarabe de maíz de, 650-651, 663, 665
Alambres, manufactura de los, 418
Alúmina, 416
diagramas de flujo, 417
Aluminio:
diagrama de flujo, 291-293
manufactura del, 290
procesos alternativos para, 295
Aluminio, cloruro de, 419, 768
Aluminio, crisol de reducción, 291
Aluminio, óxido de, 311
Aluminio, silicatos, 193
Aluminio, sulfato de, 418
diagrama de flujo, 419
Aluminio, trietilo, 627
Aluminium, Co. of America, procesos, 296
Alundo, 311
Alunita, 417
Amatol, 364, 475
Ámbar gris, 571
Ambiente, protección del, 41
agencias para la, 41, 545
American Chemical Society, 5
American Institute of Chemical Engineering, 6
American Iron and Steel Institute (AISI), 541
American Petroleum Institute (API), 840
American Potash and Chemical Corp., Trona Planta, 342, 344
Amilasa, 663
Amilopectina, 664
Amilosa, 671
Aminación:
por amonólisis, 891, 906, 944
por reducción, 906
Aminas, 891, 910
Amoniaco, 355
del gas de carbón, 92, 97
sintético, 357
catalizadores para, 358
convertidores para, 361
desintegración, 130
diagrama de flujo, 359
en fertilizantes, 357
gas de síntesis para, 360
manufactura del, 359
materias primas usadas para, 360
porcentaje de equilibrio, 359
recuperación de, 92
Amoniaco, destilador, diagrama de flujo, 92
Amoniaco, licor de, 92
Amonio, carbamato de, 366
Amonio, fosfato de, 365
Amonio, nitrato de, 364, 461
Amonio, picrato de, 475-476
Amonio, sulfato de 364
Anderson, expulsor, 606
Anhídrido acético de, 895
Anilina:
por amonólisis, 906, 908
del nitrobenceno, diagrama de flujo, 905, 906, 907
Anilina, colorantes, 899
Anilina, planta de la American Cyanamide, 907
Aniónicos, agentes tensoactivos, 625
Anisaldehído, 586
Anodos, DSA, 302
Antibióticos, 952
diagramas de flujo, 950-951
Anticonceptivos, orales, 918
Anticongelante, 876, 895
Antioxidantes, 823
Antraceno, 85, 99, 100
Antraceno, aceite, 99
Antraquinona, 911, 916
autooxidación a peróxido de hidrógeno, 428
Antraquinona, colorantes de cuba, 919
Apresto del papel, 711
Arabinogalactan, 714
Aramidas, 785
Arena para la manufactura del vidrio, 177, 234
Argoles, 695
Argón, 146
Armas nucleares, 448
Arnel, 798
Aromáticos:
como precursores, 847
producción de los, 864
Aromatización, procesos de conversión, 858
Arsenicales, 547
Artículos sanitarios, 182
Aseguradores, 559
Asfalto, 852
Asfalto cortado, 850
Aspartama, 587
Aspectos económicos:
flujo del efectivo, 11
gasto del capital, 14
Aspirina, 935-936
Astillamiento, 188
Atrayentes agroquímicos, 550
Automatización, 542
Auxocromo, 912
Avenillo, clorhidrato de, 944-945
Azina, colorantes, 915
Azo, colorantes, 915
clasificación de los importantes, 916, 918
Azúcar, 649
de caña:
manufactura del, 651, 655
refinación, 653
diagrama de flujo, 652
fuentes del, 652
grados del, 657
de la hidrólisis de la madera, 650, 712
de maíz, 650-663
de remolacha, manufactura del, 659-662
tipos de, 650, 663
usos no alimentarios del, 651
Azúcar de remolacha, manufactura del, 659-6
Azufre, 375
Brink, eliminador de neblina, 389
del combustible de motores, 869
contaminación del aire, eliminación del, 38
de los gases de fundición, 380
en insecticidas, 545
de los minerales de sulfuros, 380
minería del, 376
en el petróleo, 376
pirita, 375
en quemadores y hornos, 393
recuperación del, del H_2S, diagrama de flu
380
remoción del, de gases combustibles, 110, 3
Azufre, cementos de, 215
Azufre, colorantes de, 919
Azufre, dióxido de:
contaminación por, 52, 401
convertidores para el, 389, 391
diagrama de flujo, 149
en la elaboración de pulpa, 730
equilibrio, constante de, 389, 390
en la manufactura del ácido sulfúrico, 380
Azufre, trióxido de, 398
absorbedores para, 396
azul ultramarino, sintético, 512

Babcock y Wilcox, calderas, 67, 68
Bachman, proceso, 476
Bacterias, 679
Bagazo, 655, 658
Barbital, 931
Bario, carbonato de, 422
Bario, sales de, 420, 422
Bario, sulfato de, 422, 511
Barita, 420
Barnices:
constituyentes de los, 517
tipos de, 516
Barnices oleorresinosos, 516
Barniz de alcohol de, 516

Baterías, 304
  Edison, 305
  níquel-cadmio, 305
  plomo, 304
Baterías de almacenamiento, 304
Bauxita, 296
Bebidas, 524
  (Véase también Cerveza; Vinos)
Benceno, 89, 95, 576, 841, 845, 847, 864, 878-879
Beneficio:
  de roca fosfórica, 318-319
  de minerales arcillosos, 177-179
Benzaldehído, 586
Benzoato de bencilo, 580
Benzoína, 571
Berilia, 194
Bibliotecas, 5
Biocidas industriales, 554
Biodegradabilidad de los agentes tensoactivos, 627
Biogas, 77
Biológicos, 955
Biomasa, 71
Bird-Prayon, filtro de platillo basculante, 327
Bisfenol A, 763
Biuret, 366
Blanco de España, 220
Blanco fijo, 422, 511
Bomba atómica, 448
Bombas incendiarias, 477
Bórax, 234, 342, 347, 425
  diagrama de flujo, 342
Borde, 171
Bordeaux, mezcla, 553
Boro, carburo de, 312
Boro, compuestos de, 424-425
Boro, isótopos del, 453
Boro, nitruro de, 312
Borosilicato, vidrio de, 232
Botellas, máquina para fabricar, 243
Brandy, 695
Brix, definición de, 655
Bromo, 407
  de agua de mar, 411
  diagrama de flujo, 410
  manufactura del, 411
  de salmuera, 411
Burkeita, 346
Butadieno, 805, 816, 877
  diagrama de flujo, 808
Butano, 844, 875
Butanol (Véase Alcohol butílico)
Butenos, 877
Cafeína, 933, 961
Cajas refractarias, 183
Cal:
  conversiones químicas para, 215
  diagrama de flujo, 216
  hidratada, 215
  lodos, 48
  manufactura de la, 215-216
  tipos de, 215
  usos para la, 214
Cal-carbonato, procesos para acondicionamiento de agua, 31-33, 35-36
Calcinación, 180
Calcio, acetato de, 221
Calcio, arsenato de, 221
Calcio, bromuro de, 220
Calcio, carbonato de, 23, 220
Calcio, carburo de, 312
  manufactura del, 313
Calcio, cianamida de, 265, 355
Calcio, cloruro de, 220
Calcio, compuestos de, 204, 220
  en la manufactura del cemento, 204-291, 209-195
Calcio, compuestos orgánicos de, 221
Calcio, fluoruro de, 220
Calcio, fosfatos de, 316, 334
Calcio, hipoclorito de 221, 284
Calcio, jabones de, 221
Calcio, lactato de, 221
Calcio, metafosfato de, 334
Calcio, sulfuro de, 220
Calcio, yoduro de, 220
Caldera de servicios, 67
Calderas:
  tubos de agua, 66-68
  tubos de humo, 66
Calentamiento, aceites de, 850
Cal, hornos de, 218-219
Cal magnésica, 215
Calor:
  de combustión de los gases, 106
  de hidratación del cemento, 208, 212
Calor, balance de, 8
Calor, transmisión de, 68
Cal viva (Véase Cal)
Caolín, beneficio, 179
Caprolactama para el nylon, 784, 893
Captan, 554
Carbarilo, 549
Carbofos, 549
Carbohidrasas, 702
Carbohidratos:
  almidón, 666

  maíz, 666
  productos del maíz, diagrama de flujo, 666
Carbón:
  carbonización de, 86
    alta temperatura, 86, 97
    baja temperatura, 86, 93, 97
  coquizado de, 88
    diagramas de flujo, 90, 91
  destilación destructiva del, 83, 86-98
  extracción por solventes de, 104
  como fuente de energía, 60
  hidrogenólisis de, 104
  investigación en el, 104
  pirólisis del, 88
  productos del, 85
  productos químicos en, 83, 103
    procesos de conversión para, 84
    recuperación de, 103
  recuperación de azufre del, 401
Carbón:
  activado, 153, 160-163, 656
    por recuperación de solventes, diagramas de flujo, 162-163
  amorfo, 153
  diamante, 171
  grafito, 153
  negro de humo, 153-154
Carbonado, 171
Carbonato, dureza del agua por, 32
Carbón, escobillas de, 154
Carbón, gas de, 106, 111, 116
Carbón gasificación del, 116
  procesos para, 113-115
Carbón de hueso, 160, 658
Carbón de leña, 706
Carbón pulverizado, 61
Carbono, dióxido de:
  diagramas de flujo, 123-125
  por fermentación, 125
  fuentes de, 121
  manufactura del, 27, 121
  propiedades del, 121
  remoción del, 110
Carbono, disulfuro de, 897
Carbono, electrodos, diagramas de flujo, 168-170
Carbono, fibras de, 170, 798-799
Carbono, monóxido de, 150
Carbono, productos de, Division of Union Carbide, 162
Carbono, tetracloruro de, 875, 884, 886
Carborundo, 308
Carboxilación, 934
Carboximetil celulosa (CMC), 634, 716
Cartón, 739
Cascos alto explosivo, 473
Caseína, adhesivos de, 537
Cassava (tapioca), almidón de, 674
Castor, como fijador, 571
Castor (ricino), aceite de, 600, 609
  deshidratado, 502
Catalizadores:
  para aceites hidrogenados, 610
  para el ácido sulfúrico, 385, 392, 393
  para el amoniaco sintético, 358
  para el hule, 811, 816, 819-821
  para la interesterificación de la manteca de cerdo, 616
  para el procesamiento del petróleo, 857-858
  para resinas, 758, 760, 765, 768, 771
Catecol, taninos, 535
Cationes, intercambio (Véase Intercambio iónico)
Caucho regenerado, 828
Cefalosporinas, 953
Celdas:
  ánodo de Soderberg, 293-294
  batería de Edison, 305
  para clor-álcali, 275
  combustible, híbridas, 279
  diafragma, 276, 280
  Diamond-Shamrock, 276
  de Down, sodio, 279, 301, 303
  flúor, 413
  membrana, 277, 280
  mercurio, 275, 278
  níquel-cadmio, 305
  de plomo, acumuladores, 304
  primarias, 304
  secas, 304-305
  secundarias, 304
Celofán, 800
Celotex, 658
Celulasa, 650
Celuloide, 741, 772
Celulosa, 705, 719, 756
  α, 716, 734
  en la fabricación del papel, 721, 735
  en la hidrólisis de la madera, 719
  regenerada, 793-794
Celulosa, acetato de, 729, 792, 797
  diagrama de flujo, 798
  película de, 800
  como película fotográfica, 485, 495
  en plásticos, 772
Celulosa, acetato-butirato de, 771
Celulosa, derivados de, 715, 772

Celulosa, nitrato de, 772
Celulósicos, 748
Cemento de silicato, 263
Cementos:
de alta alúmina, 213
azufre, 213
concreto, 210
diagrama de flujo, 207
especial, 204, 213
hule, 540
manufactura de, 204-209
oxicloruro de magnesio, 213
polímero de concreto, 213
portland (Véase Portland cementos)
puzolanas, 213
resistentes a la corrosión,172, 213
silicato, 213
Ceniza negra, 267
Centrífuga merco, 670
Cera de abeja, 617
Cera de candelilla, 619
Cera de carnauba, 617
Cerámica, 175
de alta alúmina, 195
clasificación de productos de, 175
diagramas de flujo, 183-186
ferroeléctrica, 195
ferromagnética, 195
regla de las fases para, 181
(Véase también tipos específicos de cerámica)
Cera montan, 103, 619
Cera parafina, 619
Ceras, 600, 617, 851
sintéticas, 619
Cerillos, 472
Cermet, 194
Cerveza, 685, 691, 692-694
diagrama de flujo, 693
Cerveza, mosto de, 693
Cetonas, 890
Chemcor, vidrio, 248
Chemico, concentrador de ácido sulfúrico de tipo tambor, 402
Chocolate, 591
Cianamida (cianamida de calcio), 573
Ciclización, 936
Ciclohexano, 781, 878
Ciclohexanol y ciclohexanona, 781
Ciclonita, 476
Cigon, 549
Cimetidina, 933
Cinámico aldehído, sintético, 580
diagrama de flujo, 581
Cinética, 8
Citroneiol, diagrama de flujo, 585
Civetona, 571
Claus, proceso para la recuperación de azufre, 376, 378-380
diagrama de flujo, 380
Cloración de productos petroquímicos, 884-886, 908-910
Clor-álcali, productos de, 270
Cloramina, tratamiento de agua, 40
Cloratos, 302
Clorhidrato de procaína, 951
Clorhidrato de propanolol, 944
Cloro, 269
compresión y licuefacción del, 283
diagrama de flujo, 282
electrolítico, 274
manufactura del, 275
secado, 282
tratamiento del agua con, 40
Cloroacetofenona, 478
Clorobenceno, 909
Clorobencilmalonitrilo, 478
Clorodiazepóxido, 948
Cloro, dióxido de, 34, 285, 727
Clorofluorohidrocarburos, 413-415
Cloroformo, 941
Clorólisis, 886
Cloropicrina, 552
Cloropreno, 809, 817, 883
Cloruro de polivinilo (PVC), 748
Cloruro, proceso de, para el dióxido de titanio, diagrama de flujo, 510
CMC (carboximetilcelulosa, 634, 716
Cobalto, trióxido de, catalizador, 372
Cobre, ftalocianina de, 512, 515
Cobre de ftalocianina (pigmento verde 7), 512, 515
Cobre sales, de, 420, 632
Cobre, sulfato de, 420
Cocaína y clorhidrato de cocaína, 960
Cocoa, 591
Codeína, 931
Cogeneración, 66
Colas:
animales, 536-537
diagramas de flujo, 536-537
resina sintética, 540
Colofonia, 711
diagrama de flujo, 710
Colorantes, 899, 912
clasificación de, por aplicación, 917-918
clasificación química de los, 915-917
colorantes inorgánicos, 923
comparacion de la producción de, 912-923
diagrama de flujo, 921
para fotografía en color, 489, 491

manufactura de los, 920
como pigmentos, 515, 919, 922
productos intermedios para los, 901
productos químicos para los, 900
química del color, de los, 914
sensibilización, para fotografía, 482
(Véase también colorantes específicos)
Colorantes, árbol de los, 914
Colorantes azoicos, 917
Colorantes básicos, 917
Colorantes directos, 917
Colorantes dispersos, 917
Colorantes indigoides,787
Colorantes mordientes, 919
Colorantes reactivos, 918
Colorantes sensibilizantes, 482
Colorantes solventes espíritus solubles, 919
Colorantes de tina, 919
diagrama de flujo, 920
Colorantes vegetales, 922
Color, fotografía de, 487
Color, índice de, 916
Combustible, celdas de, 73, 279
hidrógeno-oxígeno, diagrama de flujo, 75
uso de las, por United Technologies, Power Systems Div., 75
Combustible, cíclico, uranio, 433
Combustible de cohetes, 850
Combustibles:
arenas de alquitrán, 64, 837
fósiles, 59, 838
gaseosos, 64, 106
líquidos, 61
sólidos, 59-60, 75
Combustibles, comparación de los, 60, 77
Combustibles nucleares:
fabricación de los, 394
reprocesamiento de los, diagramas de flujo, 450
Combustión, 66
Combustóleo, 61
Compatibilizadores, 771
Compresoras, 561
Compuesto, 1270, 552
Compuestos de amonio cuaternario, 625
Compuestos cerámicos, 194
Computadoras, 738
Concentradores:
ácido sulfúrico, 402-404
leche y alimentos, 526
Concreto, 201
en perfumería, 577
Condensación y ciclización, 758, 936
Congelacion de alimentos, 529
Congenéricos, 697
Construcción:
materiales de, 12
de plantas, 18
Construcción de llantas, máquinas para llantas radiales, 825-826
Control de calidad, 16
Control de la contaminación:
gastos en, 42
leyes para, 41
en tratamiento de colorantes, 919
Control de proceso, 12
Control químico, 12
Conversión de unidades, 830
Conversiones químicas:
características de las, 2, 7
clasificación de las, 2
competidores, procesos para, 13
complejas, 944
definición de, 1
principales, 2
Convertidores:
ácido sulfúrico, 391, 394-396
amoniaco, 361
Copolímeros, 769
Copra, 608
Coque:
como combustible, 61
coquizado de colmena, 88
coquizado de subproductos 89
manufactura del, 90
del petróleo, 865
Coque, hornos, 90
Knoppers-Becker, 91, 93
recuperación de gas de los, 95
Coquizado del carbón, 88
diagramas de flujo, 90-91
Corriente, eficiencia de, 275
Corrosión del equipo, 12, 397
Corrosión, inhibidores, 513, 634
Corteza, 714
Corticoides, síntesis de, 956
Cortinas de humo, 478
Cossettes, 659
Crecimiento, reguladores de, 555
Cremor tártaro, 353
Creosota, 100
Criogenia, 119
Criolita, 294
Criptón, 142
Crisco, 600
Cristalizador al vacío, artesa de, 657
Cristalización en la refinación del petróleo, 856
Cristalizador de azúcar para azúcar de maíz, 675
Cristobalita, 181
Cristolón, 308

Baterías, 304
  Edison, 305
  níquel-cadmio, 305
  plomo, 304
Baterías de almacenamiento, 304
Bauxita, 296
Bebidas, 524
  (Véase también Cerveza; Vinos)
Benceno, 89, 95, 576, 841, 845, 847, 864, 878-879
Beneficio:
  de roca fosfórica, 318-319
  de minerales arcillosos, 177-179
Benzaldehído, 586
Benzoato de bencilo, 580
Benzoína, 571
Berilia, 194
Bibliotecas, 5
Biocidas industriales, 554
Biodegradabilidad de los agentes tensoactivos, 627
Biogas, 77
Biológicos, 955
Biomasa, 71
Bird-Prayon, filtro de platillo basculante, 327
Bisfenol A, 763
Biuret, 366
Blanco de España, 220
Blanco fijo, 422, 511
Bomba atómica, 448
Bombas incendiarias, 477
Bórax, 234, 342, 347, 425
  diagrama de flujo, 342
Borde, 171
Bordeaux, mezcla, 553
Boro, carburo de, 312
Boro, compuestos de, 424-425
Boro, isótopos del, 453
Boro, nitruro de, 312
Borosilicato, vidrio de, 232
Botellas, máquina para fabricar, 243
Brandy, 695
Brix, definición de, 653
Bromo, 407
  de agua de mar, 411
  diagrama de flujo, 410
  manufactura del, 411
  de salmuera, 411
Burkeita, 346
Butadieno, 805, 816, 877
  diagrama de flujo, 808
Butano, 844, 873
Butanol (Véase Alcohol butílico)
Butenos, 877
Cafeína, 933, 961
Cajas refractarias, 183
Cal:
  conversiones químicas para, 215
  diagrama de flujo, 216
  hidratada, 215
  lodos, 48
  manufactura de la, 215-216
  tipos de, 215
  usos para la, 214
Cal-carbonato, procesos para acondicionamiento de agua, 31-33, 35-36
Calcinación, 180
Calcio, acetato de, 221
Calcio, arsenato de, 221
Calcio, bromuro de, 220
Calcio, carbonato de, 23, 220
Calcio, carburo de, 312
  manufactura del, 313
Calcio, cianamida de, 265, 355
Calcio, cloruro de, 220
Calcio, compuestos de, 204, 220
  en la manufactura del cemento, 204-291, 209-195
Calcio, compuestos orgánicos de, 221
Calcio, fluoruro de, 220
Calcio, fosfatos de, 316, 334
Calcio, hipoclorito de 221, 284
Calcio, jabones de, 221
Calcio, lactato de, 221
Calcio, metafosfato de, 334
Calcio, sulfuro de, 220
Calcio, yoduro de, 220
Caldera de servicios, 67
Calderas:
  tubos de agua, 66-68
  tubos de humo, 66
Calentamiento, aceites de, 850
Cal, hornos de, 218-219
Cal magnésica, 215
Calor:
  de combustión de los gases, 106
  de hidratación del cemento, 208, 212
Calor, balance de, 8
Calor, transmisión de, 68
Cal viva (Véase Cal)
Caolín, beneficio, 179
Caprolactama para el nylon, 784, 893
Captan, 554
Carbarilo, 549
Carbofos, 549
Carbohidrasas, 702
Carbohidratos:
  almidón, 666
  maíz, 666
  productos del maíz, diagrama de flujo, 666
Carbón:
  carbonización de, 86
    alta temperatura, 86, 97
    baja temperatura, 86, 93, 97
  coquizado de, 88
    diagramas de flujo, 90, 91
  destilación destructiva del, 83, 86-98
  extracción por solventes de, 104
  como fuente de energía, 60
  hidrogenólisis de, 104
  investigación en el, 104
  pirólisis del, 88
  productos del, 85
  productos químicos en, 83, 103
    procesos de conversión para, 84
    recuperación de, 103
  recuperación de azufre del, 401
Carbón:
  activado, 153, 160-163, 656
    por recuperación de solventes, diagramas de flujo, 162-163
  amorfo, 153
  diamante, 171
  grafito, 153
  negro de humo, 153-154
Carbonado, 171
Carbonato, dureza del agua por, 32
Carbón, escobillas de, 154
Carbón, gas de, 106, 111, 116
Carbón gasificación del, 116
  procesos para, 113-115
Carbón de hueso, 160, 658
Carbón de leña, 706
Carbón pulverizado, 61
Carbono, dióxido de:
  diagramas de flujo, 123-125
  por fermentación, 125
  fuentes de, 121
  manufactura del, 27, 121
  propiedades del, 121
  remoción del, 110
Carbono, disulfuro de, 897
Carbono, electrodos, diagramas de flujo, 168-170
Carbono, fibras de, 170, 798-799
Carbono, monóxido de, 150
Carbono, productos de, Division of Union Carbide, 162
Carbono, tetracloruro de, 875, 884, 886
Carborundo, 308
Carboxilación, 934
Carboximetil celulosa (CMC), 634, 716
Cartón, 739
Cascos alto explosivo, 473
Caseína, adhesivos de, 537
Cassava (tapioca), almidón de, 674
Castor, como fijador, 571
Castor (ricino), aceite de, 600, 609
  deshidratado, 502
Catalizadores:
  para aceites hidrogenados, 610
  para el ácido sulfúrico, 385, 392, [illegible]
  para el amoniaco sintético, 358
  para el hule, 811, 816, 819-821
  para la interesterificación de la mar[illegible] do, 616
  para el procesamiento del petróleo, [illegible]
  para resinas, 758, 760, 765, 768, 7[illegible]
Catecol, taninos, 535
Cationes, intercambio (Véase Intercam[illegible]
Caucho regenerado, 828
Cefalosporinas, 953
Celdas:
  ánodo de Soderberg, 293-294
  batería de Edison, 305
  para clor-álcali, 275
  combustible, híbridas, 279
  diafragma, 276, 280
  Diamond-Shamrock, 276
  de Down, sodio, 279, 301, 303
  flúor, 413
  membrana, 277, 280
  mercurio, 275, 278
  níquel-cadmio, 305
  de plomo, acumuladores, 304
  primarias, 304
  secas, 304-305
  secundarias, 304
Celofán, 800
Celotex, 658
Celulasa, 650
Celuloide, 741, 772
Celulosa, 705, 719, 756
  α, 716, 734
  en la fabricación del papel, 721, 735
  en la hidrólisis de la madera, 719
  regenerada, 793-794
Celulosa, acetato de, 729, 792, 797
  diagrama de flujo, 798
  película de, 800
  como película fotográfica, 483, 495
  en plásticos, 772
Celulosa, acetato-butirato de, 771
Celulosa, derivados de, 715, 772

Celulosa, nitrato de, 772
Celulósicos, 748
Cemento de silicato, 263
Cementos:
de alta alúmina, 213
azufre, 213
concreto, 210
diagrama de flujo, 207
especial, 204, 213
hule, 540
manufactura de, 204-209
oxicloruro de magnesio, 213
polímero de concreto, 213
portland (Véase Portland cementos)
puzolanas, 213
resistentes a la corrosión,172, 213
silicato, 213
Ceniza negra, 267
Centrífuga merco, 670
Cera de abeja, 617
Cera de candelilla, 619
Cera de carnauba, 617
Cerámica, 175
de alta alúmina, 195
clasificación de productos de, 175
diagramas de flujo, 185-186
ferroeléctrica, 195
ferromagnética, 195
regla de las fases para, 181
(Véase también tipos específicos de cerámica)
Cera montan, 103, 619
Cera parafina, 619
Ceras, 600, 617, 851
sintéticas, 619
Cerillos, 472
Cermet, 194
Cerveza, 685, 691, 692-694
diagrama de flujo, 693
Cerveza, mosto de, 693
Cetonas, 890
Chemcor, vidrio, 248
Chemico, concentrador de ácido sulfúrico de tipo tambor, 402
Chocolate, 591
Cianamida (cianamida de calcio), 573
Ciclización, 936
Ciclohexano, 781, 878
Ciclohexanol y ciclohexanona, 781
Ciclonita, 476
Cigon, 549
Cimetidina, 955
Cinámico aldehído, sintético, 580
diagrama de flujo, 581
Cinética, 8
Citronelol, diagrama de flujo, 585
Civetona, 571
Claus, proceso para la recuperación de azufre, 376, 378-380
diagrama de flujo, 380
Cloración de productos petroquímicos, 884-886, 908-910
Clor-álcali, productos de, 270
Cloramina, tratamiento de agua, 40
Cloratos, 302
Clorhidrato de procaína, 951
Clorhidrato de propanolol, 944
Cloro, 269
compresión y licuefacción del, 283
diagrama de flujo, 282
electrolítico, 274
manufactura del, 275
secado, 282
tratamiento del agua con, 40
Cloroacetofenona, 478
Clorobenceno, 909
Clorobencilmalonitrilo, 478
Clorodiazepóxido, 948
Cloro, dióxido de, 34, 285, 727
Clorofluorohidrocarburos, 413-415
Cloroformo, 941
Clorólisis, 886
Cloropicrina, 552
Cloropreno, 809, 817, 883
Cloruro de polivinilo (PVC), 748
Cloruro, proceso de, para el dióxido de titanio, diagrama de flujo, 510
CMC (carboximetilcelulosa, 634, 716
Cobalto, trióxido de, catalizador, 572
Cobre, ftalocianina de, 512, 515
Cobre de ftalocianina (pigmento verde 7), 512, 515
Cobre sales, de, 420, 632
Cobre, sulfato de, 420
Cocaína y clorhidrato de cocaína, 960
Cocoa, 591
Codeína, 951
Cogeneración, 66
Colas:
animales, 536-537
diagramas de flujo, 536-537
resina sintética, 540
Colofonia, 711
diagrama de flujo, 710
Colorantes, 899, 912
clasificación de, por aplicación, 917-918
clasificación química de los, 915-917
colorantes inorgánicos, 923
comparacion de la producción de, 912-923
diagrama de flujo, 921
para fotografía en color, 489, 491

manufactura de los, 920
como pigmentos, 515, 919, 922
productos intermedios para los, 901
productos químicos para los, 900
química del color, de los, 914
sensibilización, para fotografía, 482
(Véase también colorantes específicos)
Colorantes, árbol de los, 914
Colorantes azoicos, 917
Colorantes básicos, 917
Colorantes directos, 917
Colorantes dispersos, 917
Colorantes indigoides,787
Colorantes mordientes, 919
Colorantes reactivos, 918
Colorantes sensibilizantes, 482
Colorantes solventes espíritus solubles, 919
Colorantes de tina, 919
diagrama de flujo, 920
Colorantes vegetales, 922
Color, fotografía de, 487
Color, índice de, 916
Combustible, celdas de, 73, 279
hidrógeno-oxígeno, diagrama de flujo, 75
uso de las, por United Technologies, Power Systems Div., 75
Combustible, cíclico, uranio, 433
Combustible de cohetes, 850
Combustibles:
arenas de alquitrán, 64, 837
fósiles, 59, 838
gaseosos, 64, 106
líquidos, 61
sólidos, 59-60, 75
Combustibles, comparación de los, 60, 77
Combustibles nucleares:
fabricación de los, 394
reprocesamiento de los, diagramas de flujo, 450
Combustión, 66
Combustóleo, 61
Compatibilizadores, 771
Compresoras, 361
Compuesto, 1270, 552
Compuestos de amonio cuaternario, 625
Compuestos cerámicos, 194
Computadoras, 738
Concentradores:
ácido sulfúrico, 402-404
leche y alimentos, 526
Concreto, 201
en perfumería, 577
Condensación y ciclización, 758, 936
Congelacion de alimentos, 529
Congenéricos, 697
Construcción:
materiales de, 12
de plantas, 18
Construcción de llantas, máquinas para llantas radiales, 825-826
Control de calidad, 16
Control de la contaminación:
gastos en, 42
leyes para, 41
en tratamiento de colorantes, 919
Control de proceso, 12
Control químico, 12
Conversión de unidades, 830
Conversiones químicas:
características de las, 2, 7
clasificación de las, 2
competidores, procesos para, 15
complejas, 944
definición de, 1
principales, 2
Convertidores:
ácido sulfúrico, 391, 394-396
amoniaco, 361
Copolímeros, 769
Copra, 608
Coque:
como combustible, 61
coquizado de colmena, 88
coquizado de subproductos 89
manufactura del, 90
del petróleo, 865
Coque, hornos, 90
Knoppers-Becker, 91, 93
recuperación de gas de los, 95
Coquizado del carbón, 88
diagramas de flujo, 90-91
Corriente, eficiencia de, 275
Corrosión del equipo, 12, 397
Corrosión, inhibidores, 513, 634
Corteza, 714
Corticoides, síntesis de, 956
Cortinas de humo, 478
Cossettes, 659
Crecimiento, reguladores de, 555
Cremor tártaro, 353
Creosota, 100
Criogenia, 119
Criolita, 294
Criptón, 142
Crisco, 600
Cristalizador al vacío, artesa de, 657
Cristalización en la refinación del petróleo, 856
Cristalizador de azúcar para azúcar de maíz, 673
Cristobalita, 181
Cristolón, 308

Cromato de plomo básico, 513
Cromatografía en la manufactura del azúcar, 662
Cromo, curtido de, 535
Cromo, óxido verde, 515
Cromo, pigmentos de, 513-515
Cromóforo, 912
Cromógeno, 912
Cuarzo cristales de, 313
Cuarzo, sintético, 313
Cuarzo vidrio de, 230
Cueros, 533 (Véase Cueros)
  diagrama de flujo, 535
  manufactura del, 534-535
  sintético, 534
Cueros de animales, 534-535
Cumarina, 578
Cumeno, 746, 881
  diagrama de flujo, 749
Curtido, procesos de, 535
  aceite, 535
  cromo, 535
  vegetales, 535
Curtidores sintéticos, 535

DAP (fosfato de diamonio), 336, 365
Darvon, 945
  diagrama de flujo, 946
Datos, básicos químicos, 8
DBO (demanda bioquímica de oxígeno), 43
DDT (diclorodifeniltricloroetano), 549
Decolorado de líquidos, 656
Defoliadores, 556
Demanda biológica de oxígeno (DBO), 43
Denier, definición de, 779
Desalación, 39
Desarrollo (Véase Investigación y desarrollo)
Desasfaltado de aceites lubricantes, diagrama de flujo, 852
Descargadora, 236
Descomposición, eficiencia de, 275
Decortezado, 721
Desechos:
  energía de los, 75
  intercambio, 51
  radioactivos, 51, 454
Desechos nucleares, disposición de los, 454
Desechos radioactivos disposición de, 451
Desechos sólidos, destrucción de, 50
Desechos sólidos, energía de, 75
Desechos sólidos industriales, 50
Desechos, tratamiento de, 869
Deshidratación, 882, 940
  de gases, 386, 396
Deshidrogenación, 888
Desinfectantes, actividad germicida de los, 938-939
Desintegración catalítica del petróleo, 860, 861
Desintegración térmica, 858-860
Desmineralización del agua, 37
Desodorización, 612, 614
Destilación, 686
  de aceites esenciales, 575-576
  del alcohol, 686
  del alquitrán de hulla, 94, 98-103
  destructiva, del carbón, 83, 86-98
  de la madera, 706
  del petróleo, 855
Destilación azeotrópica, 688, 855
Destilación fraccionada, columna de, 686, 842
Destilador, grano de, 697
Destiladores, amoniaco, diagrama de flujo, 92
Destilados, licores, 695-696
Destiladores ligeros, 848
Destintado del papel de desecho, 734
Desulfuración del gas, 109-111, 376
Detergentes, 622
  biodegradabilidad de los, 625
  constituyentes de los, 635
  diagrama de flujo, 635
  manufactura de los, 634,
    ácidos grasos en los, 628
    alcoholes grasos en los, 628, 631
    fosfatos en los, 635
  materias primas para los, 625, 632
  (Véase también Alquil bencenos; Agentes tensoactivos)
Detergentes Builders (mejoradores), 326, 634
Detonación, 460
Deuterio, 453
Dextran, 651
Dextrinas, 665, 670
Dextrosa, 650, 673
Diafragma, celdas de, 276, 280
Diagrama de fases del sistema Al_2O_3-SiO_2, 154
Diagrama de flujo, importancia de los, 4, 9
Diamantes industriales:
  propiedades de los, 171
  síntesis de, 172, 56
  tipos de, 171
Diamonio, fosfato de (DAP), 336, 365
Diazepam, 936
Diclorodifenitricloroetano (DDT), 549
Diclorodifluorometano, 415
Diclorovos, 550
Diesel, combustible, 850
Dietilenglicol, 895
Dietiltoluamida, 550
Difenilo, óxido de (difeniléter), 580
Difluoromonoclorometano, 415

Difusión gaseosa en el enriquecimiento del uranio, 440
Dihidroxiacetona, 701
Dimetilanilina, 910
Dimetilsulfóxido, 712
Dimetilsulfuro, 712
Dimetil tereftalato, 785
Dimetoato, 549
Dinamitas, 461
  diagrama de flujo, 464
  gelatina o explosiva, 464
Dioctil ftalato, 801
Disposición de los desechos, oxidación con aire húmedo, 50
Dispositivos fotovoltaicos, 78
Ditiocarbamatos, 553
Doble efecto, evaporador, 526
Doctor, tratamiento de los aceites, 869
Dolomita, 223
  diagrama de flujo, 224
Dorrco Fluo Sólidos, sistemas, 219
Dorr-Oliver, proceso de cal, 100
Down, celda de sodio, 279, 301, 303
Dowtherm, 70
Drogas
  (Véase Productos farmacéuticos)
Drogas animales, 927
DSP fosfato disodico, 332
DuPont, autoclaves nylon, 784
Dynel, 788

Edulcorantes, 650
Ektachrome, película, 489
Elastómetros, 805
Electrodiálisis, 37
Electrodos:
  carbón, 154
  metálicos (DSA), 276
Eliminador de neblina de borde, 389, 396
Eliminadores de niebla, ácido sulfúrico, 392, 396
Emerson-Claflin, refinador, 736
Empacado, 533
Empacado aséptico, 533-534
Empleo:
  en las industrias de procesos químicos, 7
  en la investigación y el desarrollo, 19
Emulsiones:
  fotográficas, 493-494
  para pinturas, 502
Encendedor, 473
Energía, 14, 55
  alta temperatura, fuentes de, 56
  de biomasa, 71
  de combustibles fósiles, 59, 838
  conservación de, 58
  consumo de, 62
  eléctrica, 55
  fuentes de, 56, 59
  fuentes exóticas de, 73
  nuclear, 70, 433
  solar, 77-78
  del vapor de agua, 71
Energía, balances de, 8
Energía, cambios, 8
Energía, consumo, 8, 56
  proyectando, 58
Energía eléctrica:
  costo de la, 60
  contaminantes y, 52
Energía, generación de, 66
  celdas de combustible, 75-75
Energía geotérmica, 73
Energía hidroeléctrica, 71
Energía, medios de transferencia, 70
Energía nuclear, 70, 433
Energía solar, 77-78
Energía del viento, 60
Enlagunado de las aguas residuales, 48
Enlatado, 525
Enzimas, 634, 650, 679, 702
  industrias, 663
  inmovilizadas, 663
Enzimas hidrolíticas, 702
EPA (Environmetal Protección Agency), 41, 548
  plaguicidas, lista de, 549
EPDM (etilén-propilén-dieno, monómero), 822
[illegible], 553
EPM (etileno-propilén, monómero), 821
Epsom, sales de, 226
Equipo industrial, fuentes de información acerca de, 11
Equipo sanitario:
  diseño del, 541
  limpieza, 541-542
Eritromicina, 891-892
Escoria de cemento, compuestos de la, 208, 210
  formación de, 209
Esencias, 695
Esferas, 364
  diagrama de flujo, 365
Esferoidizador para fertilizantes complejos, 567
Esmalte vitroso, 195
Esmaltes, 175
  porcelana, 195
  como recubrimiento de superficies crudas, 517, 519
Espodumena, 424
Espuma, flotación (Véase Beneficio)
Espuma, reguladores de, 632
Espumas plásticas y de hule, 725

Estamicarbón, (urea), procesos, 567
Esterificación, procesos, 858, 882
Esterilización de los alimentos, 530
Esterilizante químico, agroquímica, 550
Esterilizantes para el algodón, 556
Esteroides, 956
Estimuladores del crecimiento de las plantas, 556
Estireno, 747
  diagrama de flujo, 811
Estreptomicina, 953-955
Estroncio, sales de, 422
Etano, cloración del, 885
Etanol (Véase Alcohol)
Etanolaminas, 891
Éter, 940
Éter etílico, 940
Éter terciario metilo, butilo de, 897
Etil benceno, 881
Etilcelulosa, 774
Etilenglicol, 89, 895
Etileno:
  derivados básicos del, 876
  de gases de refinería, diagrama de flujo, 846
Etileno, dibromuro de, 410
Etileno, dicloruro de, 885
Etileno, óxido de, 848
  condensado de ácidos grasos, 627
Etilén-propilén-dieno, monómero (EPDM), 822
Etilén-propilén, monómero (EPM), 821
Etilén-propilén, terpolímeros, 821
Etilo, bromuro de, 875, 885
Etilo, cloruro de, 885
Eutroficación, 47
Evaporación:
  de cáusticos, 280
  de leche, 526
  de salmuera, 256
Evaporación solar, 7?
Expansión de vapor, 69
Explosivos, 457
  altos, 458
  características de los, 460, 462
  clasificación de los, 458
  detonadores para, 460
  diagramas de flujo, 464, 467-468
  industriales, 461, 472
  lechada, 460-461, 463
  militares, 473
  permisibles, 461
  primarios, 458
  propiedades de los, 462
Explosivos permisibles, 461
Expulsor para aceites vegetales, 604, 606
Extracción de perfume, 576
Extracción de productos del petróleo, 856
Extractos de perfumería, 576
Extruido de artículos de hule, 824

Farmacéuticos, productos, 701, 925
  antibióticos, 952
  clasificación de, 925, 927
  clasificación terapéutica de, 928
  conversiones químicas, 930-949
  gastos de investigación para, 927
  obsolescencia, 926
  de patente, ventas, 927
  productos terminados, ventas de, 928
  para uso animal, 927
  (Véase también productos específicos)
Farmacopea de E.E.U.U., 930
Fases, regla de las:
  Na_2O-SiO_2, 232
  para las sales de potasio, 343
Feldespatos, 177, 234
Fenantreno, 99, 103
Fenobarbital, 930
Fenol:
  diagrama de flujo, 749
  procesos para, 744, 749, 892, 910
Fenol, coeficientes de desinfectantes, 938-939
Fenolftaleína, 937
Fermentación, industrias de los productos de las, 678
Fermentación, procesos de 949
  conversiones químicas, 684
  diagramas de flujo, 685, 693
  inspección, 678
  melazas para los, 683
  purificación del dióxido de carbono, 129
  requisito para los, 679
  (Véase también productos específicos de procesos de fermentación)
Fermentación y procesos vitales, 552
Feromonas, 550
Ferrocianuro, azules, 512
Ferrofósforo, 317, 330
Ferrosilicio, proceso para magnesio, 301
Fertilizantes:
  ácido sulfúrico en los, 583
  de alto análisis, 334
  calcio, fosfato de, 316
  consumo de, 562, 565
  diagramas de flujo, 567-566
  como factor en el balance de las cosechas, 563
  fósforo en los, 315, 561-567
  granulados, 563, 567
  lechada, 567
  mezclados, 561, 567, 567
    concentrados, 561
    fórmulas para, 561

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS
BIBLIOTECA

    principales ingredientes de los, 561
  nitrogenados, 355, 364-366, 561-567
  potasa en los, 539, 561, 565
  requerimientos para los, 563
  tipos de, 567
  urea en los, 365
Fertilizantes líquidos mezclados, 567
Fibra corta, 777
Fibra, láminas de, 739
Fibra de vidrio, 250
Fibras:
  carbón, 170, 798-799
  celulósicas, 792
  clasificación de las, 779
  diagramas de flujo, 785, 786, 791, 794, 798
  multicomponentes, 792
  poliméricas, 781
  propiedades de las, 777
  semisintéticas, 792
    comparación de las propiedades de las, 787
  tendencias de producción, 778
  (Véase también fibras específicas)
Fibras acrílicas, 786
Fibras celulósicas, 792
Fibras cerámicas, 195
Fibras modacrílicas, 786, 788
Fibras poliamida, 779
Fibras poliéster, 785
  diagrama de flujo, 786
Fibras de polipropileno, 767-768
Fibras de polivinilideno, 788
Fibras de polivinilo, 788
Fijadores, 573
Filtración de los productos del petróleo, 856
Fischer-Tropsch, proceso, 867
Fisión, productos de la, 435
Fisión, reacción de, 434
Flakt-Boliden, proceso, 52
Flotación, 319
Flúor, 412
  manufactura del, 413
Fluorapatita, 316
Fluorocarbón, diagrama de flujo, 416
Fluorocarburo, fibras y películas, 790
Fluoroquímicos, 415
Fluorosilicatos (fluosilicatos), 415
Formaldehído, 749
  diagrama de flujo, 751
Formalina, 751
Forsterita, refractarios de, 192
Fosfato disódico (DSP), 332
Fosfato, sales de, 315
Fosfatos:
  organofosfatos, 337-338
  polifosfatos, 333-334, 634
  de sodio, 332
  superfosfatos, 321-325, 383
Fósforo:
  blanco, 329, 477
  derivados del, 315
  diagrama de flujo, 330
  en fertilizantes mixtos, 315, 561-567
  manufactura del, 331
  proceso del hombre eléctrico para, 329
Fósforo, pentóxido de, 331
Fósforo, sesquisulfuro de, 472
Fosfato de monoamonio, 365
Fotoform, vidrio, 249
Fotopolimerización, 495
Fotoquímicos:
  agentes fijadores para, 261, 484
  emulsiones en, 494
  para procesamiento en blanco y negro, 484-486
  para procesamiento en color, 487
Fourcault, proceso modificado, diagrama de flujo, 240
Fourdrinier, máquina, 736-737
Fraccionamiento al vacío, equipo de, 581
Fragancias, 570, 588, 711
  control de calidad de las, 588
  productos sintéticos en las, 577, 588
  (Véase también perfumes)
Frasch, proceso para la extracción del azufre, 376-377
Freones, 81
Friedel-Crafts, reacción de, 911
Frita, manufactura de la, 197
Fructosa, 663
Fruta, concentrados de, métodos de procesamiento, 589
Frutas en fermentación, 694
Ftalocianina, azules y verdes de, 512, 515
Fuego, retardadores de, 337
Fumigantes del suelo, 552
Fundentes:
  para esmaltes, 195-198
  en la manufactura de cerámica, 179
Fugal, amilasa, 685
Fungicidas, 553
  industriales, 554
  inorgánicos, 553
  orgánicos, 553
  tierra, 554
Furfural, 714
  en la refinación de solventes, 851
Furosemida, 942

Galón de prueba, 681
Gas(es):
  azul, de agua, 106, 112
  calores de combustión, de los, 106
  carbón, 106, 111, 116
  combustible:
    composición de, 106
    valores caloríficos de, 106
  desintegrado (gases de refinería), 844
  horno de coque, 111
  industriales, 119-150
Gas amargo, 375
Gas azul de agua, 106, 112
Gas centrifugado, proceso de, 441
Gas del horno de coque, 111
Gas natural, 64, 106
  acetileno a partir del, 147
  almacenamiento de, 844
  calores de combustión, 106
  componentes del, 106
  deshidratación del, 109
  helio a partir del, 144
  hidrógeno a partir del, 125
  líquidos a partir del, 843
  para el negro de humo, 157
  del petróleo, 844
  pirólisis del, 157
  proceso de aminas alifáticas para endulzado, diagrama de flujo, 110
  purificación del, 109
  subproducto del, 107, 843
  transporte del, 838
Gas natural licuado, 105-111, 843
Gas natural, planta de, diagrama de flujo, 844
Gas natural, sintético (Véase Gas natural sustituto)
Gas natural sustituto, 116-117
  agua, 112
  síntesis, 112, 360
Gas de petróleo licuado, 105, 117, 844
  manufacturado, 64
  natural, 64, 106
    purificación del, 109
    (Véase también Gas natural)
  productor, 106, 111
  raro, 141-142
Gas pobre, 106, 111
Gas del proceso del carbón Lurgi, 113
Gas de síntesis, 112, 360
Gases eméticos, 478
Gases industriales, 119-150
Gases del petróleo licuados, 105, 117, 844
Gases venenosos, 478
Gasificación, procesos de:
  del carbón, 113-115
  del petróleo, 117
Gasohol, 691
Gasolina:
  del gas natural, 843-844
  del petróleo, 848
  polímero, 867
Gasolina condensada de gas natural, 843-844
Gasolina natural, 844
Gastos, capital, 14
Gelatina:
  emulsiones de, 493
  fotográfica, 485
  manufactura de la, diagramas de flujo, 536, 537
Gelatina, dinamita, 464
General Electric Co., diamantes sintéticos producidos por, 172
General Tire and Rubber Co., 815, 825, 826
Germen, hidrociclones, separadores de, 668, 670
Germicidas, 939
Gestión, 18
Ginebra, producción de la, 696
Girbitol, proceso de absorción, 110
Girdler Corp., proceso de dióxido de carbono, 123
Glauber, sal de, 256
Glicéridos, 597, 615
Glicerina, 644
  diagrama de flujo, 646
  por fermentación, 684
  fuentes de, 645
  manufactura de la, 645
  sintética, 647
Glicerol (Véase Glicerina)
Glicoles, 895
Glidden-Durkee Division, de la Corp. SMC, complejo de trementina de, 707
Glucosa, 663
  de madera, 713
Glucosa, isomerasa, 663, 703
Glutamato monosódico, 591, 701
  diagrama de flujo, 592
Gluten, 669, 670
Goma esponjosa, 824
Goma éster, 517, 711
Goma laca, 516, 774
Goma, procesamiento de, 706
Grafito, 153
  artificial, 165
    en cambiadores de calor, 166
    diagrama de flujo, 168
    para electrodos, 167
    grado nuclear del, 167
    manufactura de, 167, 170
    propiedades del, 165, 167
  natural, usos del, 163
  pirolítico, 167, 170
  consumo de, 598
  conversión química de las, 612
  derivados de las, 613-617
  hidrogenación de las, 600, 610, 614
Grasas y aceites animales, 600, 612
  conversiones químicas de, 613-617
  hidrogenados, 614
Grignard, reactivo, 614
Guerra química, 178
Guignet, verde de, 515

Haber-Bosch, sistema para amoniaco, 355
Haifa, proceso para ácido fosfórico, 327
Hall-Heroult, proceso, 289
Halogenación, 883, 908, 910
Hargreaves, proceso, 257
Harris Clay Co., proceso de beneficio, 179
Helio:
  extracción del, 144
  líquido, 145
Heliotropina, 585
Hemicelulosas, 705
Herbicidas, 556
  compuestos orgánicos como, 559
  como desecantes y defoliadores, 556
  diagrama de flujo (Treflam), 560
  glifosfato (Roundup), 558
  inorgánicos, 558
  tipos de, 558
Hexacloroetano, 478
Hexametilendiamina, 781, 893
Hexametilentetramina ("hexa"), 751
Hexilresorcinol, 937
Hidratación e hidrólisis, 858, 886
Hidrocarburos alifáticos, 840
Hidrocarburos clorados, 549, 884
Hidrocarburos gaseosos, 843
Hidrocarburos en los procesos de negro de humo, 157
Hidrociclones para la manufactura del almidón, 668, 670
Hidrodesalquilación, 881
Hidrodesintegración, 858
  diagrama de flujo, 863
Hidroformilación, 896
Hidrogenación:
  del citronelol, 583
  de grasas y aceites, 600, 610, 614
  del petróleo, 858, 888
Hidrogenación, unidad de, 611
Hidrógeno:
  comparación de los procesos de producción para, 131
  como combustible, 79
  en los gases desintegrados, 130
  en la hidrogenación de los aceites, 61
  manufactura del, 126
  en la manufactura del amoniaco, 12
  a partir del propano, 126
  proceso electrolítico para, 126
  proceso de oxidación parcial para, 12
  para productos típicos, 125
  purificación del, 130, 134, 135
  vapor-hidrocarburo, proceso para, 12
Hidrógeno cloruro de, 407
  (Véase también Ácido clorhídrico)
Hidrógeno, fluoruro de, (HF), 294
Hidrógeno-oxígeno, celda de combus
Hidrógeno, peróxido de, manufactura
Hidrógeno, sulfuro de, en el gas natura ción del, 110
Hidrogenólisis del carbón, 101
Hidrohalogenación, 883
Hidrólisis, 712, 909
  hidratación y, 858, 886
Hidrotratamiento, 863
Hielo seco:
  comparación del, con hielo de agua, 1
  manufactura del, 122
Hierro, azules de, 495, 512
Hilado:
  fundido, 779
  húmedo, 779
  seco, 779
Hilado de la fibra de viscosa, 799-797
Hilapon, 820
Hipoclositos, 281
Hongos, 553
Hormonas, 956
  planta de, 555
Hormonas de plantas, 555
Hornio, destilado de, 850
Horno rotatorio horizontal de cal, 218
Hornos:
  de cal, 219
  carburo, 313
  de cemento, 208
  continuos, 198
  eléctricos, 307, 311
  fósforo, 330
  negro de humo, 159
  periódicos, 199
  refractarios para, 190-191
  vidrio, 137
Hornos de cal verticales, 211
Horno solar, 56
Houdry, proceso para butadieno, 808, 877
Hule butílico, 819
Hule, cementos de, 540
Hule, estireno-butadieno, 816
  diagramas de flujo, 808, 813

Hule, manufactura de las llantas de diagrama de flujo, 825
Hule, procesamiento del, productos químicos en el, 823
Hules:
  abreviaturas (claves) para, 807
  catalizadores para, 811, 816, 819-821
  clasificación de los, 807
  coagulación de los, 815
  combinación de los (compounding) 822
  derivados de los, 828, 831
  diagramas de flujo, 813-814, 821
  diluidos en aceite, 814
  estereoespecíficos, 820
  fabricación de los, 824
  maquinaria, 815
  monómeros, 805, 806
  naturales, 804, 805
  polímeros y copolímeros, 803, 805, 806
  regenerados, 828
  sintéticos, 804, 805, 807, 813
  (Véase también hules específicos)
Hules polisulfuro, 817
Hules de silicón, 817
Humos, coloridos y para pantallas, 478

Ilita, 177
Impresión planográfica, 495
Impulso específico de los propulsores, 469-470
Incendiarios, 477
Índigo (azul de tina 1), diagrama de flujo, 921
Industrias manufactureras, tamaño de las, 14
Industrias nucleares, 431
  (Véase también, Isótopos; Radioactividad; Uranio)
Industrias, procesos de vidrio de, 241
Información, recuperación de la, 5
  fuentes para, 5
Ingeniería química, personal para, 7
Inosita, 665
Insecticidas, 545
  derivados de las plantas, como, 548
  inórganicos, 547
  modo de acción, 547
  orgánicos, sintéticos, 547
Insecticidas derivados de las plantas, 548
Instrumentación, 12
Insulina, 957
  diagrama de flujo, 959
Intercambio iónico:
  en la manufactura del azúcar de remolacha, 662
  en el tratamiento de agua, 27, 50
Interesterificación, 615-616, 618
Intermediarios:
  cíclicos, 46
  conversiones químicas para, 902-912
  diagramas de flujo, 903, 907, 908
  producción de, 901
International Minerals & Chemical, depósitos de potasa de, 349
Inventos, 19, 21
Investigación y desarrollo:
  beneficios de, 19
  costo de, 21
  crecimiento de, 19
  farmacéuticos, 927
  industrial, 21
  metas de, 19
  petróleo, 869
Ionona, sintética, 580
Irradiación de los alimentos, 532
Isobutileno, 809, 819
Isomerización:
  de grasas y aceites, 613
  del petróleo, 858
Isoniazido, 941
Isopreno, 811, 812
  (Véase también Poliisopreno)
Isótopos:
  energía de los, 434
  enriquecimiento de los, 440
  fisionables, 912
  material fértil para, 446
  procesos de separación para los, 441, 451
  varios, 453

Jabones, 623, 638
  de calcio, 221
  diagramas de flujo, 630, 638, 644
  manufactura de, 639
    ácidos grasos en, 599, 638
    alcoholes grasos en, 628
    materias primas para, 638
    productos químicos en, 634
  solubilidad de los, 640
  tipos de, 640, 642

Kaolinita, 181
Kellog, proceso para propano, diagrama de flujo, 844
Kellog, proceso de torre, diagrama de flujo, 852
Kellog, unidad de desintegración catalítica, 861, 862
Kerosina, 850
Kevlar, 785
Kodachrome, 489

Kaolinita, 181
Kellog, proceso para propano, diagrama de flujo, 844
Kellog, proceso de torre, diagrama de flujo, 852
Kellog, unidad de desintegración catalítica, 861, 862
Kerosina, 850
Kevlar, 785
Kodachrome, 489
Kodak, película, 489
Koopers-Totzek, proceso, 115
Koppers-Becker, horno, 91, 93
Kraft, proceso (Véase Pulpa de sulfato)

Lacas, constituyentes de las, 518
Lacas japonesas, 516
Lacrimógenos, gases, 478
Lactosa, 663
Ládano 573
Ladrillo de arcilla refractaria, 190
Ladrillos:
  aislantes, 192
  arcilla refractaria, 190
  básicos, 192
  para construcción, manufactura de, 184-186
  refractarios, 190
  sílice, 190
Lagos, 515
Lamicidas, 553
Laminados, 775
Laminados con base de papel, 759
Lana de vidrio, aislamiento, 250
Langbeinita, 338, 349
Látex:
  natural, 804-805
  sintético, 816
Látex, pintura de, manufactura de, 502-503
Leche, procesamiento de la:
  leche condesada, 526
  leche esterilizada, 530
  leche evaporada, 526
  leche en polvo, 530
Lecho fluidizado, recubrimiento, 519
Lehr, 238
Lentes de seguridad, 248
Levadura, 679, 699, 714
  enzimas de, 679, 683, 692
  tórula, 714, 733
Leyes y reglamentos:
  agroquímicos, 545
  ambientales, 17
Librium (clorodiazepóxido), 948
Licor para desoxidar, 400
Lignina, 705, 712
  fuentes de, 712
  en plásticos, 774
  productos de las, 712
Lingnita, 60
Lingnosulfonatos, 712
Limo, destrucción de, 320
Limpieza del equipo sanitario, 541-542
Linde, sistema, licuador y rectificador, 139
Linoxina, 502
Litargirio, 512
Litio, carbonato, de 423
Litio, isótopos del, 453
Litio, sales de, 423
Litografía, 495
Litopón, 422, 507-509
Llantas radiales, manufactura de, 824-828
  General Tire & Rubber Co., proceso para, 825
L-Lisina, 701
Lodo, activado, 45
Loza de barro, 66
Loza blanca, 175, 182
  clasificación de la, 182
  manufactura de la, 182-186
  proceso de formación para, 183
  vidriado, 184
Lúpulo, en la fermentación, 692-693

Madera:
  composición de la, 706
  destilación de la, 706
  hidrólisis de la, 650, 712-713
  productos de, 706
Madera, alcohol de, 706
  (Véase también Alcohol metílico)
Madera blanda, productos de, 724, 728, 733
Madera dura, destilación de, 706
Madera molida, pulpa de, 733
Madera, preservativos de, 553
Madera, productos extraíbles de, 714
Madera, productos químicos de, diagrama de los, 715
Madera, pulpa de, 721-735
Magnesia, refractarios de, 192, 194
Magnesio:
  del agua de mar, 216, 224, 298
    diagrama de flujo, 218, 225
  manufactura del, 297, 301
  metálico, diagrama de flujo, 298
Magnesio, carbonatos de, 226
Magnesio, cloruro de, 221, 226, 297
  electrólisis, diagrama de flujo, 298
Magnesio, compuestos de, 221-223
  diagrama de flujo, 224

Magnesio, hidróxido de, diagramas de flujo, 224, 226
Magnesio, oxicloruro de, cemento, 226
Magnesio, óxido de, 226
Magnesio, silicatos de, 226
Magnesio, sulfato de, 226
Magnesita, 192
Maíz, aceite de, 608
Maíz, almidón de, 666
Maíz, edulcorante de, 663
Maíz, granos de, procesamiento de los, 666-669
Maíz, productos de, diagrama de flujo, 666
Malatión, 549
Maleza, control de, 556-559
Maltas de fermentación, 685, 692
Malva, 899
Manitol, 663
Mannheim horno, 257
Manteca de cerdo y aceites de lardo, 613
  diagrama de flujo, 618
  interesterificación de, 616
  procesamiento de, 617
Mantecas, 607
Mantequilla, 599, 601
Máquina de cilindro para la manufactura del papel, 738
Máquina Jordan, 736
Máquinas despelusadoras, 604, 734
Margarina, 598, 601
Masilla, 220
Material arcilloso, 204
Material, balances de, 8, 13
Material calcáreo, 204
Materiales de construcción, 12
Materiales fotográficos, 485
  emulsiones, 493, 494
  papel, 491
  película, 485, 491
    diagrama de flujo, 493
  reveladores, 485
Materias primas, 872
Melazas, 653
Membrana, celda de, 277, 280
Mentol, 587
Mercaptanos, 724, 869
Merck & Co., compuestos de magnesio de, 218
Mercurio, celdas de, 275, 278
Mercurio, fulminato de, 460, 462
Mercurio, toxicidad del, 278
Mesurol, 550
Metacrilato, 756
Metafosfatos, 332
Metal esmaltado, 197
Metales recubiertos prerrecubrimiento, 521
Metanación, 431
Metano:
  derivados básicos del, 875
  cloración del, diagrama de flujo, 884
Metanol (Véase Alcohol metílico)
Metil aminas, 891
Metileno, cloruro de, 884
Metilo, cloruro de, 884
Metilo, ésteres de:
  alcoholes grasos de, 631
  diagrama de flujo, 632
  hidrogenación de los, 632
Metilo, salicilato de, 582
Metiocarb, 550
Metol, 486
Mezclas, modificadas de sales de sodio, 274
Microorganismos industriales, 677
Microrreproducción, 496
Minerales arcillosos:
  para aluminio, 417
  beneficio de, 177
    diagrama de flujo, 179
  clasificación de, 179
Misch, metal, 126
Moldeado del hule, 824
Moldes, 553
Molibdeno, anaranjado de, 420
Molibdeno, compuestos de, 420
Molibdeno, disulfuro de, 420
Molienda, 525
Monoamonio, fosfato de, 365
Monómeros:
  para el hule, 805, 806
  recuperación de, 814
Monsanto convertidores, ácido sulfúrico, 391
Montmorilonita, 177
Morfina, sulfato de, 961
Mulita, 181
Muriato de potasa, 350
Muskona, 571

Nacolita, 273
Nafta, 850
Naftaleno, 752, 754, 847
Napalm, 477
National Pollutant Discharge Elimination System, 41
Natsyn, proceso, sustituto del hule natural, 820
  diagrama de flujo, 821
Nefelina, sienita, 184
Negocio, diagrama de flujo, 11
Negro azul de cromo (negro mordente 17), 917
Negro de humo, 153, 154, 511
  canal, proceso de, para, 155, 158
  horno de aceite, proceso del, para, 158, 159
  horno, proceso de, para, 155
    diagrama de flujo, 159
  proceso de la combustión parcial, para, 157
  proceso de descomposición térmica para, 155, 158
  procesos para, comparación de, 157
Negros de humo de, horno, 158
Nematicidas, 552
Neón, 142
Neopreno, 817
Neutrones, 434
Nicotina, 548
Nicotinamida, 941
Níquel, formiato de, catalizador, 610
Nitración, 890, 902
Nitrilo, hules de, 817
Nitrobenceno, 905
  diagrama de flujo, 903
  reducción de, diagrama de flujo, 907
Nitrocelulosa, 465
  diagrama de flujo, 467
Nitrógeno, 355
  del aire, 139
  del amoniaco desintegrado, 131
  para el amoniaco sintético, 360
  calcio, cianamida de, 355, 373
  consumo del, 358
  diagrama de flujo, 373
  estadísticas para el, 358
  fertilizantes hechos de, 355, 357, 364-366, 561-567
  Linde, sistema para, 140
  propiedades del, 137
  usos del, 136
Nitroglicerina, 461, 463
  diagrama de flujo, 464
Nitroparafinas, 891
Nomex, 785
Nox, control de los, 52
Nuclear, fusión, 79, 448
Nutrientes en la fermentación, 679, 681
Nylon, 779-784
  polimerización de los, 781
  procesos para, 779-784
    de la caprolactama, 784, 893
  rutas hacia, 781, 781
Nylon, 7, 781
Nylon, intermediarios, 781
Nylon, (nylon 6, 6), diagrama de flujo, 783
Nylon, sal de, 783

Occupational Safety and Health Act (OSHA), 17
Ocre, 513
Octano, número de, 848
Olefinas:
  para alcoholes sintéticos, 628
  para detergentes, 627, 882
  como precursores de productos petroqu
    882
  (Véase también Poliolefinas)
Óleums, ácido sulfúrico, 382, 396
Oncovin, 962
Opacificadores, 248
Ópalo, vidrio, 247, 248
Operaciones unitarias, 1
Óptico, vidrio, 236
Organismos patógenos, 530
Organofosfatos, 337
Orlon, 786
Orthoflow, unidad de desintegración cata
    diagrama de flujo, 861
Ortofosfatos, 332
Ósmosis inversa, 37, 39
Oxicloración, 751, 884
Oxidación:
  parcial, para el hidrógeno, 130
  para productos farmacéuticos, 941
  para productos intermediarios, 911
  para productos petroquímicos, 892
Oxidantes para combustibles de propulsores,
Oxidasas, enzimas, 702
Óxido de aluminio, sintético, 312
Óxido férrico, 512
Óxido nitroso, 150
Oxígeno, 135-141
  alta pureza, 136
  manufactura del, 136
    diarama de flujo, 140
    sistema Linden, 140
    sistema PSA, 141
  propiedades del, 137
  separación del aire, 135
  en el tratamiento de aguas negras, 45
Oxiquímicos, 878, 896
Oxo-reacción, 896
Ozono, capa en la atmósfera, 415
Ozoquerita, 619

Palo de Campeche (negro natural), 922
Panografía, 495
Papel, 719-720, 737
  productos de, 738
    especialidad, 739
    refinación, 736
Papel, almacenado (papel de desecho), 734
Papel de desecho, reciclado del, 734
Papel, fabricación del:
  acabado, 735, 736
    (Véase también resinas)

aditivos en la, 756
bagazo en la, 658
celulosa para la, 721, 735
diagrama de flujo, 737
máquinas para, 735-737
proceso húmedo para, 735
proceso seco para la, 738
productos químicos en la, 735, 756
Parafinas, 840.
Parison molde, 242
Pasteurización, 530
Patata, almidón de, 674
Patentes, 19, 21
Pechblenda, 457
Pedernal, 177
Película Kalvar, 497
Película poliéster, 802
Película de polipropileno, 801
Películas:
clasificación de las, 781
fotográficas, 485, 491, 495, 800
semisintéticas, 800, 802
sintéticas, 781, 800-802
Penicilina, 952-954
Pentaeritrol, tetranitrato de, 476
Percloratos, 30, 503
Percloroetileno, 886
Perfumes, 569
constituyentes de los, 569, 587
diagrama de flujo, 578
fijadores para, 571
formulación para, 587
en jabones y detergentes, 642
sustancias odorantes en, 578
vehículos para, 685
(Véase también Aceites esenciales; Fragancias)
Perkin, William Henry, 899
Permutita, equipo, 31, 33
Petróleo, 851
comercio exterior de E.E.U.U. en, 63
constituyentes del, 841
destilación del, 855
diagramas de flujo, 851-852, 861, 863-864
exploración para el, 832
gases del, 882
glicerina del, 647
investigación en el, 869
materias primas para, 834
origen del, 832
producción del, 834, 836
refinación (Véase Refinación del petróleo)
reformación, 360, 858, 863-864
reservas de, 834
sistemas de transportación para, 838, 840
Petróleo crudo, 834, 840
Petróleo, depósito de, 833
Petróleo, desintegración de, 857, 862
Petróleo destilados de, 843, 848-851
Petróleo, esquisto de, 64, 837-838
Petróleo, gasificación del, 117
Petróleo, productos de:
aditivos para, 850
destilados intermedios para, 850
destilados ligeros para, 848
destilados pesados para, 851
extracción de, 856
residuos en, 852
Petróleo, refinación, 842, 854-855
alquilación en, 857, 867
coquizado, 865
desintegración o pirólisis, 857-860
fracciones de, 843
hidrogenación en, 858, 863
oxidación en, 865
polimerización en, 857, 865, 867
precursores de, 873
producción, 834
reformación, 360, 858, 863-864
reformación catalítica, 864, 865
separación física (operaciones unitarias) en, 855, 856
tratamiento químico en, 868
Petroquímicos, 871
a partir de los butilenos, 877
cíclicos, 878, 879
cloración de los, 884-886, 908-910
conversiones químicas para los, 880-897
crecimiento y producción de los, 879
diagramas de flujo, 846
a partir del etileno, 846, 876
hidratación e hidrólisis de los, 886
a partir del metano, 875
a partir del propileno, 846, 877, 878
precursores para, 845, 873
productos intermedios para, 873
regulaciones de seguridad que afectan la producción de los, 545
Petroquímicos cíclicos, 878, 879
Pigmento, colorantes, 515, 919, 922
Pigmentos, 500, 506
blancos, comparación de, 509
coloridos, 512-516
diluyentes para, 500, 507
molienda, 504, 505
negros, 511
PVC (concentración del pigmento en volumen), 503
tonos y lacas, 515
(Véase también Pigmentos específicos)
Pigmentos cafés, 515
Pila holandesa, 735

Pino, cepas de, extracción por solventes de, 711
Pinturas, 499
aceites secantes para las, 502
aplicación de, 506
con base agua, 502
constituyentes de las, 500
diagrama de flujo, 504
emulsión en las, 502
falla de las, 506
formulación para, 503
látex, 502-503
manufactura de, 503-504
Piperacina, citrato de, 938
Piperonal, 583
Piretrinas, 548
Pirita (Véase Azufre)
Piroalgodón, 468
Piroceram, 250
Pirofosfato, 332
Pirofosfato tetrasódico (TSPP), 333
Pirogalol, taninos, 535
Pirólisis del petróleo, 857
Pirotécnicos, 296, 472
Plagas agrícolas:
atraedores para, 550
pérdidas debidas a, 544
repelentes para, 550
Plaguicidas, 543
principales, 545-555
regulaciones de seguridad para, 545
(Véase también tipos específicos de plaguicidas)
Plantas de energía nucleares, 72
Plantas, localización de, 17
Plantas, nutrientes, 561
Plantas piloto, 9
Plantas químicas:
capital para, 11
construcción de, 18
diseño de, 18
equipo para, 11
localización de, 17
seguridad en, 17
Plasma, arco, 56
Plásticos:
abreviaturas para, 746
clasificación de los, por aplicación, 747-748
derivación de los, 743
diagramas de flujo, 760-761, 767, 769
espumas, 775
ingeniería, 744
laminados, 775
materias primas para, 744
nombres comerciales de, 742
producción de, 749
productos intermedios para, 744-757
propiedades de los, 745, 747
tipos de, 742
(Véase también Resinas)
Plastificantes, 756, 801
Plata, haluros de, 482,491
Plata, recuperación de la, 487
Plataforma, proceso, 864
diagrama de flujo, 864
Platino, catalizador, 385
Platos, manufactura de, 184
Plegado en fibras, 777, 788, 797
Plexiglas, 742
Plomo, arsenato de, 547
Plomo, azida de, 476
Plomo blanco, pigmento, 507
Plomo, estifnato de, 477
Plomo rojo, 512
Plomo, vidrio de, 232
Plutonio:
diagrama de flujo químico, 438
separación a partir del uranio, 450, 451
Podbelniak extractor centrífugo, 955
Polaroid, película de color, 450
Poliacronitrilo, 786
Poliamidas aromáticas, 785
Polibutadieno, 820
Poliésteres, lineales (Véase Resinas poliéster)
Polietileno, 747, 790
alta presión, diagrama de flujo, 767
baja presión, diagrama de flujo, 767
película de, 800
Polietileno de alta densidad, 765
Polietileno de baja densidad, 765
Polietileno de baja densidad (LDPE), 765
Polietileno de baja densidad lineal, 765
Polifibras (Véase Fibras sintéticas y específicas)
Polifosfatos, 333, 334, 634
Poliisopreno sintético, 811, 812, 820
diagrama de flujo, 821
Polimerización:
en emulsión, 758, 816
de gases del petróleo, 857, 865, 867
de hules, 813
en la manufactura de resinas, 744, 757
en masa, 757
productos de condensación, 744
en solución, 758
en suspensión, 758
tipos de, 742, 757
Polimerización de adición, 741, 765
Polímeros:
fibra, 781
hule, 803, 805, 806
resina, 741, 742

Polimidas, 764
Poliolefinas, 765, 790, 800
Polisulfonas, 764
Polisulfuros, 220, 260
Poliuretanos:
  espumas, 775
  fibras, 788, 790
  hules, 820
  resinas, 747
Polvo blanqueador, 283
Pólvora, diagrama de flujo de, 468
Pólvora sin humo, diagrama de flujo, 468
Pólvora negra, 461
Polvos de hornear, 336
Polvos metálicos, 516
Porcelana, 182
  manufactura de, 182
  proceso húmedo para, diagrama de flujo, 183
Porcelana, vajilla de, 182
Portland, cementos, 201
  aditivos para, 212
  composición de, 204
  compuestos en, 206, 210, 212
  diagrama de flujo, 207
  formación de escoria, 206
  manufactura de, 204
  materias primas para, 204
  molienda, sistemas para, 208, 209
  procesos para, 208
  resistencia de, 212
  resistentes al sulfato, 202, 204
  tipos de, 202, 204
Potasa:
  estadidísticas sobres, sales de potasio, 340
  eliminación de, potasio por cultivos, 563
  fuentes de potasio, 706
  hoja de balance para óxido de potasio, 563
  procesos para:
    flotación de jabón, cloruro de potasio, 349
    de silvinita, 348
    de trona, 342, 344
  productos del, 339-354
  refinería para, diagrama de flujo, de cloruro de potasio, 351
  para uso como fertilizante, 339, 561, 563
Potasa, feldespato de potasio, 177
Potasio, 339
Potasio, bisulfato de, 351
Potasio, bromuro de, 352
Potasio, carbonato de, 352
  proceso de eliminación de dióxido de carbono con, 133
Potasio, clorato de, 303
Potasio, cloruro de, 343
  diagrama de flujo, 349
  proceso de flotación para, 349
  por el proceso Trona, 342-343
  de silvinita, 349
Potasio, dicromato de, 354
Potasio, hidróxido de, 351
Potasio, nitrato de, 234, 352-353, 373
Potasio, perclorato de, 417
Potasio, permanganato de, 353
Potasio, sulfato de, 344, 350
Potasio, tartrato ácido de, 353
Potasio, yoduro de, 352
Potencia rompedora de un explosivo, 460
Precursores:
  para antibióticos, 952
  interrelaciones de, 848
  para petroquímicos, 845, 873
  separación de aromáticos para, 845
  separación de olefinas para, 845
Prensa de vulcanizado para llantas de hule, 826
Prensas hidráulicas, 172, 173
Preservativos, 593
Procesamiento continuo, 8, 527
Procesamiento intermitente, 8
Procesamiento químico:
  aspectos económicos del, 13
  controles en, 12
  diseño de, 8-13
  instrumentación para, 12
  intermitente y continuo, 8
Procesamiento radioquímico, 532
Proceso de canal, para negro de humo, 155, 158
Proceso de copias heliográficas, 495
Proceso de desintegración catalítica fluidizada, 863
Proceso Kel-Clor, 279
Proceso de lodos activados, diagrama de flujo, 45
Proceso de neutralización para ácidos grasos y jabón, 630, 637
Proceso de pulpa semiquímica de sulfito neutro, 733
Proceso de pulpa sulfito neutro, semiquímico, 733
Proceso térmico, negro, 158
Procesos competitivos, 13
Procesos de copiado en oficinas, 497
Procesos electrolíticos, 288
  para aluminio, 289, 290
  para clor-álcali, 275
  para cloratos, 302
  para compuestos orgánicos, 303
  para magnesio, 296
  para percloratos, 303
  para sodio, 302
Procesos electroquímicos, productos químicos de, 288
Procesos electrotérmicos, 307
  para abrasivos artificiales, 308
  para carburo de calcio, 312
  para carburo de silicio, 310-311
  para corundo artificial, 312
  para diamantes industriales, 171
  para grafito artificial, 165
  para nitruro de boro, 312
  para óxido de aluminio (fundido), 311
Procesos de, fotocopiado, 495
  técnica de impresión para, 495
  tipos de, 495
  Xerox, 496
Procesos fotográficos, 482, 486
  aplicación especiales, 494-497
  para Kodak, 488
  materiales de blanco y negro en, 485
  materiales de color en, 487
  para Polacolor, 490
Procesos de fraccionamiento de grasas, 629
  recuperación de glicerol en los, 638, 646
Procesos unitarios (Véase Conversiones químicas)
Procter & Gamble, Co.:
  diagrama de flujo:
    para ácidos grasos y jabón, 638
    para detergentes, 635
    para recuperación de glicerina, 646
  interesterificación de la manteca de cerdo por, 618
  separación centrífuga de, 615
  unidad hidrogenación, 614
Productos arcillosos, 175
  estadísticas para, 176
  estructura, 175
Productos fotográficos, industrias de, 481
Productos lácteos, 530-532
Productos peletizados, 364, 367, 563
Productos químicos:
  estadísticas para, 14
  fluorescentes, 142, 634, 918
  procesos electrolíticos para, 287
  procesos electrotérmicos para, 307
  tóxicos (Véase Agentes químicos tóxicos)
Productos químicos orgánicos, producción y ventas de, 900
Productos químicos de plata, 771
Propano, 844, 877
Propulsores:
  explosivos, 464, 473
  latas de aerosoles, 415
  tipos de, 465
Propulsores de cohetes, 470-471
Prost proceso, 45
Proteasa (enzimas), 702
Proteína, adhesivos de, 537
Proteína, célula única, 870
Proteína vegetal hidrolizada, 671
Publicaciones periódicas, 5
Publicaciones profesionales, 5
Pulpa, 719-720
  agentes blanqueadores para, 285, 727, 730
  disolución, 734
  madera, 721-735
  manufactura, de 721-735
  subpructos de, 728, 733
  tipos de, comparación de los, 722-723
  (Véase también Pulpa, procesos para elaborar
Pulpa de hidróxido y carbonato de sodio, 728
Pulpa de manzana, 353
Pulpa, procesos para elaborar, 721
  al sulfito, 728-733
  al sulfito neutro, semiquímica, 733
  diagramas de flujo, 726, 731
  de trapo, 721, 734
  elaboración de pulpa por solventes, 734
  madera molida o mecánica, 733
  productos químicos en los, 722-723, 729
  quimimecánicos, 733-734
  sosa, 726, 728
  sulfato (kraff), 724
  termomecánica, 734
  tipos de, 722-723
Pureza del producto, 16
PVC (cloruro de polivinilo), 748
Pyrex vidrio, 231-232

Quemadores, 472
Quemadores de azufre, 393
Quilate, diamante, 171

Radio, 434
Radioactividad, protección ante la, 453
RAH (reactor de agua hirviente), 443, 447
  diagrama de flujo, 444
Reacción en cadena, 435
Reacciones nucleares, 434
  ciclo de combustible de, 433
  combustibles, 442
  materiales para, 434
  reactores para, 443
  (Véase también Reactores nucleares)
Reactivo a la fibra, colorantes, 918
Reactor de agua hirviente (RAH), 443, 447
  diagrama de flujo, 444
Reactor, generador nuclear, 446, 448
  reactor Dounreay, 446
Reactores nucleares:
  agua hirviente, 443-444, 447
  agua ligera, 443
  agua pesada, 443
  convertidores para, 448
  criadores para, 446, 448
  enfriados por gas, 443, 448

enfriados por metal líquido, 445, 446
quemadores para, 443
Rectisol, proceso, 134
Recubierios de metales, 195-197
Recubrimientos:
plástico, 518-519
superficie, 499
Recubrimientos industriales, 518-521
Recubrimientos marinos antiensuciamiento, 521
Recubrimientos primarios (Primers), 473
Recuperación del licor negro, 711, 726-727
Refinación del petróleo (Véase Petróleo, refinación del)
Reformación catalítica, 360, 864
Reformación del petróleo, 360, 858, 863-864
Reformación, proceso, vapor-hidrocarburo, 126
Reforzadores para plásticos, 757
Refractarios, 175
alúmina, 190-192, 194
básicos, 192
Corhart, 193
electromoldeado, 193, 235
en la industria del vidrio, 235
ingredientes de los, 179
magnesia, 192, 194
manufactura de, 189
óxido puro, 193-194
propiedades de los, 187, 188
superrefractarios, 187, 192
temperatura de fusión para los, 188
tipos de, 187
(Véase también Cerámica)
zirconia, 194
Refractarios Cerámicos, 187
Refractarios electrofundidos, 193, 235
Refrigeración, 80
sistema de compresión para, diagrama de flujo, 80
Regeneración de intercambiadores iónicos, 30
Reguladores del crecimiento de plantas, 555
defoliadores, 556
esterilizantes para el control de la maleza, 556-559
estimuladores de la producción, 556
hormonas, 555
inhibidores del crecimiento secundario, 556
nutrientes, 561
Rendimiento químico, 8
Repelentes, 550
Reproducción fotomecánica para ilustración, 494
Reserpina, 957
Residuos (Véase Petróleo)
Resina poliéster, 747, 762
Resinas:
aplicaciones de las, 747-748
clasificación de las, 743
diagramas de flujo, 760-761, 767, 769
naturales, 756, 772-775
procesos de polimerización para, 757-758
productos intermedios para, 748-756
nombres comerciales de las, 742
propiedades de las, 747
sintéticas, 758-772
tipos de, 747
derivados de proteína, 775
polímero, 741, 742
termofijas, 742
termoplásticas, 742
(Véase también resinas específicas)
Resinas acrílicas, 748, 771
Resinas de aleación y de mezclado, 771
Resinas alquídicas, 517, 747, 763
Resinas amino, 747, 761
Resinas epóxicas, 517, 747, 763
Resinas de estireno, 771
Resinas fenol-formaldehído, 747, 759
diagrama de flujo, 760
reacciones de, 759
Resinas fenólicas, 758
moldeado, 760
Resinas fenoxi, 747
Resinas fluorocarbón, 748, 790
Resinas furano, 748
Resina ionoméricas, 747
Resinas melamina-formaldehído, 761
diagrama de flujo, 761
Resinas mezcladoras y de aleación, 771
Resinas poliamida, 747
(Véase también Nylon)
Resinas de polibutileno, 748
Resinas de policarbonato, 747, 763
Resinas de poliestireno, 748, 775
Resinas poliéter, 747
Resinas de polipropileno, 748, 767
Resinas de polivinilo, 748, 768-770
diagrama de flujo, 769
Resinas siliconas, 747
Resinas, urea-formaldehído, 761
diagrama de flujo, 761
Retorta, Lurgi-Spulgas, 93
Riboflavina (vitamina B^2), 697, 940
Roca fosfórica, 316
beneficio de, 318-319
diagramas de flujo, 319, 321
como fertilizante, 316
procesamiento, 317
Rociado, 693
Rodenticidas, 552
Rojo veneciano, 513
Rayon no tejida, 750
Rosa viaca, alcaloides de, 962
Rotenona, 548

Saborizantes, materiales, 592, 711
formulación de, 593
Sacarificación de la madera, 650, 712-713
Sacarina, 586-587
Sagú, almidón de, 674
Sal, 14
Sal, salmuera de, diagrama de flujo, 256
Sal de sosa, 274
Sal, torta de, 234, 256
Sal, vidriado de, 186
Sales mixtas, 70
Salicilato amílico, 582
Salitre Chile, 355
Salitre, torta de, 258
Salmuera del Lago Searles, composición de la, 340
Salmueras:
bórax y potasa, 341
electrólisis de, 256
evaporación de, 256
purificación de, 280
Saponificación alcalina continua, 638
Sarán, 788
Satinado del hule, 824
Sebo (res), 598, 613
Secado de alimentos, 529
Secadores, pintura, 502
Seguridad y regulaciones de seguridad, 17
para la industria agroquímica, 545
Sesquisilicato, 263
Sevin, 549
Shel, proceso de glicerina sintética, 647
Shell, proceso de hidrógeno 130
Silicato, industrias, 175
Sílice fundida, 230, 313
Sílice, ladrillo de, 190
Silicio, carburo de, 310, 311
diagrama de flujo, 310
Silicio, tetrafluoruro de, 416
Silicofluoruros, 415
Silicones, 819
Silicotérmico, proceso, 301
Silvinita, 340, 350
Simonson-Mantius (SM), concentrador al vacío, 404
Sindets (Véase Detergentes)
Sinergistas, 326
Sistema catalítico de escape para automóviles, 51
Sistema de combustible propulsor sólido, 470
Sistemas de baterías, características de los, 306
Sistemas de combustible líquido para propulsores, 469
Sistemas de combustible propulsor, 471
para cohetes, 351
impulso específico, 469-470
líquido, 469, 471
sólido, 470-471
Sistemas fotográficos de miniaturización, 496
Sodio, 301
manufactura del, 302
Sodio, amida de, 265
Sodio, bicarbonato de, 273
Sodio, bisulfato de, 258
Sodio, bisulfito de, 258
Sodio, carbonato de, 267, 264, 272-273
diagrama de flujo, 273
manufactura de, 272
materias primas para, 264
natural, 254, 272
proceso Trona para, 273
Sodio, celda de, 301
Sodio, cianuro, de 265
Sodio, clorato de, 302
Sodio, clorito de, 285
Sodio, cloruro, de, 253
Sodio, dicromato de, 427
diagrama de flujo, 428
Sodio, ferrocianuro de, 265
Sodio, fosfatos de, 332
Sodio, hidrosulfito, 259
Sodio, hidrosulfuro de, 261
Sodio, hidróxido de, (Véase Sosa cáustica)
Sodio, hipoclorito de, 284
Sodio, molibdato de, 420
Sodio, monofluoroacetato de, 552
Sodio, nitrato de, 355, 373
Sodio, nitrito de, 261
Sodio, óxido de, 254
Sodio, perborato de, 265
sodio, perclorato de, 302
Sodio, peróxido de, 264
Sodio, pirosulfito de, 258
Sodio, polifosfato de, diagrama de flujo, 333
Sodio, sales de, producción de, 254
Sodio, sesquicarbonato de, 274
Sodio, silicatos de, 263
diagrama de flujo, 264
Sodio, silicofluoruro de, 416
Sodio, sulfato de, 256
diagrama de flujo, 257
Sodio, sulfito de, 258
Sodio, sulfuro de, 260
Sodio, tiosulfato de, 261
Sodio, tripolifosfato de, 333, 637
Solvay, proceso, 267

Solventes extracción por:
de aceites vegetales, 605, 606
del carbón, 103
del uranio, 440
Solventes en pinturas y barnices, 560
Solventes, recuperación de, 162
Solventes, refinación de, diagrama de flujo, 851, 852
Sorbitol, 663
Sorel, cemento de, 213
Sosa cáustica (hidróxido de sodio: NaOH), 268-269
acabado, 280
diagrama de flujo, 282
electrolítica, 274
manufactura de, 282
purificación de, 282
Sosa natural, 273
Soserberg, celdas anódicas, 293-294
Soya, aceite de:
diagrama de flujo, 607
procesamiento, 606-606
Spandex, fibras, 788
Steffen proceso, 662
Stengel, sistema para nitrato de amonio, diagrama de flujo, 365
Subproductos animales, 533
Sulfadiazina, 942
Sulfanilamidas, 942
Sulfanos (trióxido de azufre), 398
Sulfas (medicamentos), 942
Sulfato de cobre, 412
Sulfato, pulpa de, 724, 793
blanqueado, 727
diagrama de flujo, 726
recuperación del licor de, 727
subproductos de, 728
Sulfito, pulpa al, 793
$Ca(HCO_3)_2$, sistema de, 728, 729
licores de desecho, 733
$Mg(HSO_3)_2$, sistema de, 731
Sulfonación:
de hidrocarburos, 905
de lignina, 712
en la manufactura de detergentes, 630
de productos farmacéuticos, 942
Sulfuro, colorantes de, 919
Superabsorbentes, 670
Superficie, agentes activos de (Véase Tensoactivos)
Superficie, recubrimientos de:
biodegradabilidad de los, 627
catiónicos, 622, 625
clasificación de los, 623
diagrama de flujo, 504
productos usados en, 500, 507
reguladores de espuma para los, 632
sintéticos, 625-638
Superfosfatos, 321, 383
por ácido nítrico, 323
manufactura de, 323, 324
triples, diagrama de flujo, 325

Tabla de partículas, 739
Tableros estructurales, 739
Talco, 226, 507
Taninos:
en la fabricación de vino, 695
sintéticos, 535
vegetales, 535
Tapioca, almidón de, 574
Teflón, 790
Televisión, tubos de, 245
Temperatura alta, fuentes de, 56
Tenis, pelotas de, 824
Teobromina, 933
Teofilina, 933
Tereftalato de polietileno, 785
Termita, 477
Termodinámica, 8
Ternario, diagrama, agua-alcohol-benceno, 688
Terpenos, 575, 577
Terpineoles, 586, 711
Terpino, hidrato de, 711
Tetraetilo de plomo, 302, 881
Tetrametilo de plomo (TMP), 302, 881
Tetrapropil-bencén sulfonato (TPBS), 627
Tetrilo, 475
Texaco, proceso de hidrógeno, 113
Textiles:
tamaño de la industria, 524
teñido, acabado de los, 799
tratamientos especiales de los, 799
Tiamina, clorhidrato de (vitamina B^1), 938
Tiazina, colorantes, 915
Tierras raras, compuestos de, 425
Tintas, 521
Tintas de impresión, 521
Tiocoles, 817
Titanio, dióxido de:
en el acabado de papel, 735
diagramas de flujo, 510, 511
pigmentos de, 510
Titanio, tetracloruro de, 768
TNT (trinitrotolueno), 475
Tolueno, 881
Toros, 515
Torio, 434, 437
Torpex, 476
Torta amarilla, 440
Torula, levadura, 714, 733

Toxafeno, 711
Trabajo, 14
Tranquilizantes médicos, 948, 733
Tratamiento ácido de pozos petroleros, 837
Tratamiento aeróbico de aguas negras, 45
Tratamiento de aguas negras, terciario, 43, 47
Tratamiento anaeróbico de aguas negras, 47, 50
Tratamiento secundario de aguas residuales, 43, 46
Trauzl, prueba de bloque, 460
Treflan (trifluralina):
diagrama de flujo, 560
manufactura de, 559
Trementina, 707
diagrama de flujo, 7[illegible]
fuentes de, 708, 711, 728
Tres A, normas de, 541, 542
Triarilmetano, colorantes, 915
Trifluralina, 560
Trinitrotolueno (TNT), 475
Trisódico, fosfato (TSP), 337
Tritio, 453
Trona, proceso, 341-343
evaporador para el, 342
Tubería de vidrio, 245
Tuberías, 838
Tubos de agua, calderas de, 66-68
Tung, aceite de, 502, 609
Turba, 59
Turicida, 550
Turnbull, azul de, 512
TVA, procesos, 565, 567
Twitchell, proceso para la separación de las grasas, 628-629

Unión Carbide Corp., UNOX, sistemas, 45-46
United Techonologies Powercel, 75
Universal Oil Products:
HF, alquilación por, diagrama de flujo, 868
proceso de plataforma, diagrama de flujo, 864
UNOX, sistema de oxigenación de Unión Carbide Corp., 45, 46
Uranilo, nitrato de, 440
Uranio, 431-442
ciclo de combustible del, 433
como combustible nuclear, 434
diagrama de flujo, 438
como fuente de energía, 436
materiales de alimentación para, 436
minería del, 437
procesamiento, 438
del procesamiento del ácido fosfórico, 329
recursos de, 437
refinación, diagrama de flujo, 438-439
reprocesamiento, 450
Uranio, hexafluoruro de, proceso, 441
Uranio, óxido de (UO_2), producción del, 442
Urea, 365
como complemento proteínico, 365
diagrama de flujo, 367
en fertilizantes, 365
sistemas, 366
Uretano, barnices, 518
Uretano, hule, 820
Usos del agua, patrones de, 25

Vainilla, 589
Vainillina, 584-585, 712
diagrama de flujo, 586
Valium, 936
Vanadio, catalizador de, 392, 754
Vandyke, café, 515
Vapona, 550
Vapor, energía de, energía eléctrica de, 67
Vapor-hidrocarburo, proceso de reformación, 12
Vasijas de gres, 182
Velocidad espacial, 359
Ventas y servicio al cliente, 16
Verde París, 547
Vidriado, 184
Vidriado cocción del, 184
Vidrio, 229
de alta sílice, 246
para aislamiento, 250
borosilicato, 232
botella, 242
cilindrado, 238
colorido, 247
composición del, 230-231
diagrama de flujo, 236
especial, 234
fibras (Véase Fibras de vidrio)
flotado, 230, 240-241
en focos, 245
fotoforme, 249
fotosensible, 249
Fourcault, procesos para, 230, 238
hornos para, 236-237
manufactura de, 236
materias primas para, 236
moldeado, 242
moldeado a mano, 245
ópalo, 247
óptico, 236
Piroceram, 250
plano, diagrama de flujo, 236
plomo, 232
propiedades del, 247
comparativas, 247

reacciones químicas para el, 235
recocido, 246
recubierto, 247
reforzado y modelado, 242
seguridad, 248
silicatos en, 252
sílice fundida, 246
sosa-cal, 232
templado, 248
tipos de, 231
para tubos de televisión, 245
ventana, 238
diagrama de flujo, 236
Vidrio-cerámica, 250
Vidrio de desecho, 235
Vidrio, fibras de, 234, 250, 790
diagrama de flujo, 791
Vidrio flotado, 230, 240-241
Vidrio fotosensible, 249
Vidrio, óxido de sodio-cal, 232
Vidrio de silicato, fotocrómico, 249
Vidrio templado, 248
Vidrio de silicato, 231
Vinagre, 698
Vinilideno, cloruro de, 770
Vinilo, acetato de, 752, 883
Vinilo, cloruro de, 751
diagrama de flujo, 751
Vinilo, copolímeros, 769
Vinilo, ésteres de, 751
Vinilo, fibras de, 788
Vinilo, resinas de (Véase Resinas de polivinilo)
Vinos, 691, 694-695
Vinyon, 788
Viscosa, película de, 800
Viscosa, rayón de, fibras de, 792-793
conversión de, de la celulosa, 793
diagrama de flujo, 794
hilado, 794-797
Vitaminas, 938, 940, 945, 957
Vitrificación, 182
Voltaje, eficiencia, 274
Vulcanización, 803, 817, 822-823
Vulcanizadores, agentes, 822
Vycor, 246

Warfarina, 552
Weizmann, proceso de fermentación de, 677
Wellman-Lord, proceso de, 52
Westinghouse, proceso para porcelana, 183
Whisky:
diagrama de flujo, 696
producción de, 695-697
Witerita, 420

Xenón, 142
Xerox, equipo, diagrama de flujo, 496
Xilenos, 754, 881
Xilitol, 663, 714
Xilosa, 714

Yeso, 219, 365
calcinación del, 219
como materia prima del cemento, 212
Yeso de París, 219
Yeso, primer y segundo sedimento, 219
Yodo, 411
manufactura del, 412

Zafiro, sintético, 312
Zeína, 669
Ziegler, catalizadores, 627-628, 821, 882
Zinc, amarillo de, 513
Zirconia, refractarios de, 194